

(19) 世界知的所有権機関
国際事務局(43) 国際公開日
2004 年10 月14 日 (14.10.2004)

PCT

(10) 国際公開番号
WO 2004/088429 A1

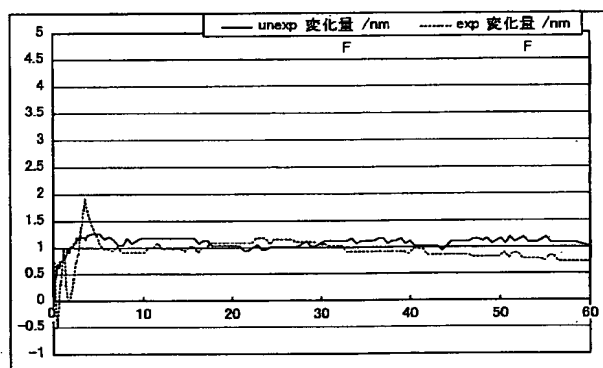
- (51) 国際特許分類: G03F 7/039, 7/038, 7/004 (71) 出願人 (米国を除く全ての指定国について): 東京応化工業株式会社 (TOKYO OHKA KOGYO CO., LTD.) [JP/JP]; 〒2110012 神奈川県川崎市中原区中丸子 150 番地 Kanagawa (JP).
- (21) 国際出願番号: PCT/JP2004/004022
- (22) 国際出願日: 2004 年3 月24 日 (24.03.2004) (72) 発明者; および
- (25) 国際出願の言語: 日本語 (75) 発明者/出願人 (米国についてのみ): 遠藤 浩太郎 (ENDO, Kotaro) [JP/JP]; 〒2110012 神奈川県川崎市中原区中丸子 150 番地 東京応化工業株式会社内 Kanagawa (JP). 吉田 正昭 (YOSHIDA, Masaaki) [JP/JP]; 〒2110012 神奈川県川崎市中原区中丸子 150 番地 東京応化工業株式会社内 Kanagawa (JP). 平山 拓 (HIRAYAMA, Taku) [JP/JP]; 〒2110012 神奈川県川崎市中原区中丸子 150 番地 東京応化工業株式会社内 Kanagawa (JP). 辻 裕光 (TSUJI, Hiromitsu) [JP/JP]; 〒2110012 神奈川県川崎市中原区中丸子 150 番地 東京応化工業株式会社内 Kanagawa (JP). 緒方 寿幸
- (26) 国際公開の言語: 日本語
- (30) 優先権データ:
特願2003-092768 2003 年3 月28 日 (28.03.2003) JP
特願2003-119555 2003 年4 月24 日 (24.04.2003) JP
特願2003-300664 2003 年8 月25 日 (25.08.2003) JP
特願 2003-352266
2003 年10 月10 日 (10.10.2003) JP

[続葉有]

(54) Title: RESIST COMPOSITION FOR LIQUID IMMERSION EXPOSURE PROCESS AND METHOD OF FORMING RESIST PATTERN THEREWITH

(54) 発明の名称: 液浸露光プロセス用レジスト組成物および該レジスト組成物を用いたレジストパターン形成方法

A Resist: ポジ型レジスト組成物F1 Solvent: パーフルオロトリプロピルアミン B			C 正(nm)	D. 負(nm)
Unexposed	最大変動値(10s間)	E	1.26	0.00
Exposed	最大変動値(10s間)	E	1.92	-0.49



A... POSITIVE RESIST COMPSN. F1
B... PERFLUOROTRIPROPYLAMINE
C... PLUS (nm)
D... MINUS (nm)
E... MAXIMUM FLUCTUATION VALUE (10s INTERVAL)
F... VARIATION /nm

(57) Abstract: A resist composition for liquid immersion exposure process, comprising a polymer (A) whose alkali solubility is changed by the action of an acid, the polymer (A) comprising alkali soluble structural units (a1) containing an alicyclic group having a fluorine atom or fluorinated alkyl (i) together with an alcoholic hydroxyl (ii), and comprising an acid generator (B) capable of generating an acid when exposed to radiation. There is further provided a method of forming a resist pattern therewith. These enable avoiding any adverse effects of immersion liquid while realizing high resolution and focal depth.

[続葉有]



(OGATA, Toshiyuki) [JP/JP]; 〒2110012 神奈川県川崎市中原区中丸子150番地 東京応化工業株式会社内 Kanagawa (JP). 佐藤 充 (SATO, Mitsuru) [JP/JP]; 〒2110012 神奈川県川崎市中原区中丸子150番地 東京応化工業株式会社内 Kanagawa (JP).

(74) 代理人: 酒井 宏明 (SAKAI, Hiroaki); 〒1000013 東京都千代田区霞が関三丁目2番6号 東京倶楽部ビルディング 酒井国際特許事務所 Tokyo (JP).

(81) 指定国 (表示のない限り、全ての種類の国内保護が可能): AE, AG, AL, AM, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, HR, HU, ID, IL, IN, IS, KE, KG, KP, KR, KZ, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LV, MA, MD, MG, MK, MN, MW, MX, MZ, NA, NI, NO, NZ, OM, PG, PH, PL, PT, RO, RU, SC, SD, SE, SG,

SK, SL, SY, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, YU, ZA, ZM, ZW.

(84) 指定国 (表示のない限り、全ての種類の広域保護が可能): ARIPO (BW, GH, GM, KE, LS, MW, MZ, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), ユーラシア (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), ヨーロッパ (AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HU, IE, IT, LU, MC, NL, PL, PT, RO, SE, SI, SK, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

添付公開書類:

— 国際調査報告書

2文字コード及び他の略語については、定期発行される各PCTガゼットの巻頭に掲載されている「コードと略語のガイダンスノート」を参照。

(57) 要約: (A) (i)フッ素原子またはフッ素化アルキル基および(ii)アルコール性水酸基を共に有する脂肪族環式基を含むアルカリ可溶性の構成単位 (a 1) を含んでなる、酸の作用によりアルカリ可溶性が変化する重合体および (B) 光照射により酸を発生する酸発生剤を含む液浸露光プロセス用レジスト組成物、並びにそれを用いたレジストパターン形成方法。これらにより、高い解像度及び焦点深度を実現しながら、浸漬液の悪影響を回避することができる。

明 細 書

液浸露光プロセス用レジスト組成物および該レジスト組成物を用いたレジストパ

5 ターンの形成方法

技術分野

本発明は、液浸露光 (Liquid Immersion Lithography) プロセスに、中でも、
リソグラフィー露光光がレジスト膜に到達する経路の少なくとも前記レジスト膜
10 上に空気より屈折率が高い所定厚さの液体を介在させた状態で前記レジスト膜を
露光することによって、通常のリソグラフィープロセスに比べレジストパターン
の解像度を向上させることが可能な液浸露光プロセスに用いる前記レジスト膜を
得るに好適なレジスト組成物および該レジスト組成物を用いたレジストパターン
形成方法に関するものである。

15

背景技術

半導体デバイス、液晶デバイス等の各種電子デバイスにおける微細構造の製造
には、リソグラフィー法が多用されているが、デバイス構造の微細化に伴って、
リソグラフィー工程におけるレジストパターンにも微細化が要求されている。

20 現在では、リソグラフィー法により、例えば、最先端の領域では、線幅が 90
nm 程度の微細なレジストパターンを形成することが可能となっており、今後は
さらに微細なパターン形成が要求される。

このような 90 nm より微細なパターン形成を達成させるためには、露光装置
とそれに対応するレジストの開発が第 1 のポイントとなる。露光装置においては、
25 F₂ レーザー、EUV (極端紫外光)、電子線、X 線等の光源波長の短波長化やレ
ンズの開口数 (NA) の増大等が開発ポイントとしては一般的である。

しかしながら、光源波長の短波長化は高額な新たな露光装置が必要となるし、

また、高NA化では、解像度と焦点深度幅がトレードオフの関係にあるため、解像度を上げてても焦点深度幅が低下するという問題がある。

最近、このような問題を解決可能とするリソグラフィー技術として、液浸露光（リキッドイマージョンリソグラフィー）法という方法が報告されている（例えば、非特許文献1（Journal of Vacuum Science & Technology B（ジャーナルオブバキュームサイエンステクノロジー）（J. Vac. Sci. Technol. B）（（発行国）アメリカ）、1999年、第17巻、6号、3306-3309頁）、非特許文献2（Journal of Vacuum Science & Technology B（ジャーナルオブバキュームサイエンステクノロジー）（J. Vac. Sci. Technol. B）（（発行国）アメリカ）、2001年、第19巻、6号、2353-2356頁）、非特許文献3（Proceedings of SPIE Vol. 4691（プロシーディングスオブエスピーアイ（（発行国）アメリカ）2002年、第4691巻、459-465頁））。この方法は、露光時に、レンズと基板上のレジスト膜との間の少なくとも前記レジスト膜上に所定厚さの純水またはフッ素系不活性液体等の液状屈折率媒体（浸漬液）を介在させるというものである。この方法では、従来は空気や窒素等の不活性ガスであった露光光路空間を屈折率（ n ）のより大きい液体、例えば純水等で置換することにより、同じ露光波長の光源を用いても、より短波長の光源を用いた場合や高NAレンズを用いた場合と同様に、高解像性が達成されると同時に焦点深度幅の低下もない。

このような液浸露光を用いれば、現存の装置に実装されているレンズを用いて、低コストで、より高解像性に優れ、かつ焦点深度にも優れるレジストパターンの形成を実現できるため、大変注目されている。

発明の開示

上記のようにイマージョンリソグラフィーの長所は多額な設備投資を必要とす

る半導体素子の製造において、コスト的にも解像度等のリソグラフィー特性的にも半導体産業に多大な効果を与えることが予想される。しかしながら、上述のように露光時にレジスト層が浸漬液に接触することになるため、レジスト層の変質がおこったり、レジストから浸漬液へ悪影響を及ぼす成分が滲出することにより
5 浸漬液の屈折率を変化させイマージョンリソグラフィーの本来の長所が損なわれるなどの問題点があり、従来の通常露光プロセスと同程度に良好なレジストパターンが形成されるか、まだまだ未知な点が多い。

実際、上記非特許文献2と非特許文献3には、157nmの液浸露光プロセスについて報告されているが、従来のKrFレジストやArFレジストを用いており、F₂レジストにてパターンニングはなされていないし、また、本出願人は、そのような従来のKrF用レジストやArF用レジスト組成物をイマージョンリソグラフィーに適用したところ、浸漬液の影響を受け、感度劣化や得られるレジストパターンがTトップ形状となるなどレジストパターンの表面の荒れ（プロファイル形状劣化）、或いはレジストパターンが膨潤するという問題を認識した。
10

従って、本発明は、かかる従来技術の問題点に鑑みてなされたものであり、イマージョンリソグラフィーの長所である解像度および焦点深度の向上を損なうことなく、イマージョンリソグラフィー工程において使用される浸漬液の悪影響を受けにくく、感度、レジストパターンプロファイル形状に優れる、液浸露光プロセスに用いる前記レジスト膜を得るに好適なレジスト組成物および該レジスト組成物を用いたレジストパターン形成方法を提供することを課題とする。
15
20

本発明者らは、上記の課題を解決すべく鋭意検討した結果、以下のような手段により、上記課題を解決することを見出し、本発明を完成するに至った。

すなわち、本願の第一の発明は、液浸露光プロセス用レジスト組成物であって、該レジスト組成物を用いて形成した塗膜を露光後又は未露光のままフッ素系の液体に浸漬し、次いで該浸漬状態で水晶振動子法により該塗膜の膜厚の変化を測定したとき、露光後塗膜と未露光塗膜の両方において、それらの塗膜の測定開始から10秒間以内の最大の膜厚増加量が3.0nm以下であることを特徴とする液
25

浸露光プロセス用レジスト組成物である。

また、本願の第二の発明に係る液浸露光プロセス用レジスト組成物は、液体を介してレジスト膜を露光する液浸露光プロセスに用いて好適な液浸露光プロセス用レジスト組成物であって、波長 157 nm の光源を用いた通常露光のリソグラフィ工程により 110 nm のラインアンドスペースが 1 対 1 となるレジストパターンを形成したときの感度を X1 とするとともに、前記液浸露光プロセスと同じく 157 nm の光源を用いることにより 110 nm のラインアンドスペースが 1 対 1 となるレジストパターンを形成したときの感度を X2 としたとき、 $[(X2/X1) - 1] \times 100$ の絶対値が 8.0 以下であることを特徴とするものである。

また、本願の第三の発明は、前記第一および第二の発明にかかる液浸露光プロセス用レジスト組成物をより具体的に特定したものであって、(A) (i) フッ素原子またはフッ素化アルキル基および(ii) アルコール性水酸基を共に有する脂肪族環式基を含むアルカリ可溶性の構成単位 (a1) を含んでなる、酸の作用によりアルカリ可溶性が変化する重合体、および (B) 光照射により酸を発生する酸発生剤を含有していることを特徴とするものである。

また、本願の第四の発明は、液浸露光プロセスを用いるレジストパターン形成方法であって、基板上に少なくとも、前記いずれかのレジスト組成物を用いてレジスト膜を形成し、前記レジスト膜上に液体を直接配置し、前記液体を介して選択的に前記レジスト膜を露光し、露光後加熱処理を行い、次いでレジスト膜を現像し、レジストパターンを形成することを含むレジストパターン形成方法である。

さらに、本願の第五の発明は、液浸露光プロセスを用いるレジストパターン形成方法であって、基板上に少なくとも、前記いずれかに記載のレジスト組成物を用いてレジスト膜を形成し、前記レジスト膜上に保護膜を設け、該保護膜の上に液体を直接配置し、前記液体と保護膜を介して選択的に前記レジスト膜を露光し、露光後加熱処理を行い、次いでレジスト膜を現像し、レジストパターンを形成することを含むレジストパターン形成方法である。

なお、前記構成において、液浸露光プロセスは、中でも、リソグラフィー露光光がレジスト膜に到達するまでの経路の少なくとも前記レジスト膜上に、空気より屈折率が高い所定厚さの液体（浸漬液）を介在させた状態で、前記レジスト膜を露光するプロセスであり、レジストパターンの解像度を向上させる構成のも
5 のが好適である。

なお、本発明者らは、本発明をなすに当たって、液浸露光プロセスに用いるレジスト膜の適性を評価する方法について、以下のように分析し、その分析結果に基づいて、レジスト組成物およびこのレジスト組成物を用いたレジストパターン形成方法を評価した。

10 すなわち、液浸露光によるレジストパターン形成性能を評価するには、(i) 液浸露光法による光学系の性能、(ii) 浸漬液に対するレジスト膜からの影響、(iii) 浸漬液によるレジスト膜の変質、の3点が確認できれば、必要十分であると、判断される。

(i) の光学系の性能については、例えば、表面耐水性の写真用の感光板を水中に沈めて、その表面にパターン光を照射する場合を想定すれば明らかなように、
15 水面と、水と感光板表面との界面とにおいて反射等の光伝搬損失がなければ、後は問題が生じないことは、原理上、疑いがない。この場合の光伝搬損失は、露光光の入射角度の適正化により容易に解決できる。したがって、露光対象であるものがレジスト膜であろうと、写真用の感光版であろうと、あるいは結像スクリー
20 ンであろうと、それらが浸漬液に対して不活性であるならば、すなわち、浸漬液から影響も受けず、浸漬液に影響も与えないものであるならば、光学系の性能には、なんら変化は生じないと考え得る。したがって、この点については、新たに確認実験するには及ばない。

(ii) の浸漬液に対するレジスト膜からの影響は、具体的には、レジスト膜の
25 成分が液中に溶解し、液の屈折率を変化させることである。液の屈折率が変われば、パターン露光の光学的解像性は、変化を受けるのは、実験するまでもなく、理論から確実である。この点については、単に、レジスト膜を液に浸漬した

場合、成分が溶け出して、浸漬液の組成が変化していること、もしくは屈折率が変化していることを確認できれば、十分であり、実際にパターン光を照射し、現像して解像度を確認するまでもない。

5 これと逆に、液中のレジスト膜にパターン光を照射し、現像して解像性を確認した場合には、解像性の良否は確認可能でも、浸漬液の変質による解像性への影響なのか、レジスト材の変質による解像性の影響なのか、あるいは両方なのかが、区別できなくなる。

10 (iii) の浸漬液によるレジスト膜の変質によって解像性が劣化する点については、「露光後に浸漬液のシャワーをレジスト膜にかける処理を行い、その後、現像し、得られたレジストパターンの解像性を検査する」という評価試験で十分である。しかも、この評価方法では、レジスト膜に液体を直に振りかけることになり、液浸条件としては、より過酷となる。かかる点についても、完全浸漬状態で露光を行う試験の場合には、浸漬液の変質による影響なのか、レジスト組成物の浸漬液による変質が原因なのか、あるいは双方の影響により、解像性が変化したのかが判然としない。

15 前記現象 (ii) と (iii) とは、表裏一体の現象であり、レジスト膜の浸漬液による変質程度を確認することによって、把握できる。つまり、(iii) の点についてのみ検証を行うことにより (ii) の点の検証も同時に達成される。

20 このような分析に基づき、液浸露光プロセスに好適な新たなレジスト組成物によるレジスト膜の液浸露光適性を、「選択的露光と露光後加熱 (PEB) との間に浸漬液を、例えば、シャワー状にしてレジスト膜にかけて、接触させる処理を行い、その後、現像し、得られたレジストパターンの解像性を検査する」という評価試験 (以下、評価試験 1 と記す) により、確認した。さらに、前記評価試験 1 を進展させた他の評価方法として、実際の製造工程をシミュレートした「露光のパターン光をプリズムによる干渉光をもって代用させて、試料を液浸状態に置き、露光させる構成の (2 光束干渉露光法)」を用いた評価試験 (以下、評価試験 2 と記す) も、本発明における評価試験として採用した。さらにレジスト膜と

浸漬溶媒の関係について、極微量な膜厚変化を測定する方法として、水晶振動子法（水晶天秤：Quartz Crystal Microbalance による重量変化に基づいて膜厚を検出する膜厚測定法）による評価試験（以下、評価試験 3 と記す）により、確認した。レジスト膜の液浸露光適性の評価は、以上の 3 種の評価試験により可能であるが、さらに液浸状態での密着露光により、レジストパターンが実際に形成されることを確認し、実施例に示した。

以上説明したように、本発明にかかる液浸露光プロセス用レジスト組成物およびレジストパターン形成方法によれば、液浸露光プロセスにおいて 157 nm 波長の F₂ エキシマレーザー光を光源として露光、現像することによって、従来未到達であった超微細パターンを優れた形状安定性をもって形成することができる。

図面の簡単な説明

図 1 は、浸漬時間に対するレジスト膜の膜厚値の変動を示すグラフである。

図 2 は、浸漬時間に対するレジスト膜の膜厚値の変動を示すグラフである。

発明を実施するための最良の形態

前記したとおり、本発明の第一の発明は、液浸露光プロセス用レジスト組成物であって、該レジスト組成物を用いて形成した塗膜を露光後又は未露光のままフッ素系の液体に浸漬し、次いで該浸漬状態で水晶振動子法により該塗膜の膜厚の変化を測定したとき、露光後塗膜と未露光塗膜の両方において、それらの塗膜の測定開始から 10 秒間以内の最大の膜厚増加量が 3.0 nm 以下であることを特徴とする液浸露光プロセス用レジスト組成物である。

後述の実施例、比較例及びグラフ（図 1、図 2）から明らかなように、上記した最大の膜厚増加量が 3.0 nm 以下のレジスト組成物は、液浸露光プロセス用レジスト組成物として、極めて好適であり、イメージングリソグラフィー工程において使用される溶媒の悪影響を受けにくく、感度、レジストパターンプロファイル形状に優れるという効果を有する。該最大の膜厚増加量は、0 に近ければ近

いほどイマージョンリソグラフィーに好適であり、好ましい。

より具体的に、第一の発明について、膜厚値の測定手順にしたがって説明する。

「該レジスト組成物を用いて形成した塗膜」とは、シリコンウェーハのような基板上にレジスト組成物を回転塗布法などによって、所定膜厚に塗布し、乾燥させた塗膜をいう。ここで言う「乾燥」とは、レジスト組成物中の溶媒を加熱して揮発させたもので、リソグラフィープロセスにおけるプレベークと同じである。所定膜厚は特に限定されるものではないが、本実施例では150nmとして評価した。

次に該塗膜を露光して又は未露光のままフッ素系の液体に浸漬する。これは露光部又は未露光部におけるフッ素系の液体の影響による膜厚の変動を観るためである。

光源としては各レジストに好適な光源を用いる、例えば、KrF用レジストであれば、KrFエキシマレーザー(248nm)を、ArF用レジストであれば、ArFエキシマレーザー(193nm)を、F₂用レジストであれば、F₂エキシマレーザー(157nm)等を用いる。露光する場合の露光量としては、特に限定されるものではないが、一つの指標として、リソグラフィー法において、目視で確認できる大面積を露光、現像し、その大面積のレジスト膜が現像により消失し基板が確認できる最低の露光量を用いればよい。

そして、該露光部を有する塗膜を設けた基板と、未露光部を有する塗膜を設けた基板とを、それぞれフッ素系の液体に浸漬し、その浸漬状態で水晶振動子法により、各塗膜の膜厚の変化をそれぞれ測定する。

水晶振動子法とは、公知の水晶天秤(Quartz Crystal Microbalance)を用いた膜厚測定法である。この方法により、露光部と未露光部におけるフッ素媒体に対するレジスト膜のnmオーダーのわずかな膜厚の変化を測定できる。本発明においては、その測定装置としては、リソテックジャパン社製「RDA-QZ3」を用いた。

後述する実施例と比較例の全体から、浸漬露光プロセス用レジスト組成物とし

て不十分なレジストでは、露光後塗膜と未露光塗膜の少なくとも一つ、すなわちそれらの塗膜のどちらか或いは両方において、測定開始から10秒間以内の最大の膜厚増加量が3.0 nmを超えると液浸露光プロセスに不適となる。

これに対して、上記した塗膜の両方において、測定開始から10秒間以内の最大の膜厚増加量が3.0 nm以下となる第一の発明のレジストにおいては、最も
5 微細なレジストパターンで65 nmのパターンが形成されることが確認されている。

測定開始から10秒間としたのは、実際の液浸露光プロセスで要する時間はもっと短いことから、10秒間内での挙動で判断すれば十分であるからである。逆
10 にこれ以上長い時間で判断しても液浸プロセスからかけ離れ、意味のない数値となる。

最大の膜厚増加量3.0 nm以下とは、露光後塗膜又は未露光塗膜のそれぞれの塗膜について、浸漬時間を横軸にとり、縦軸に膜厚変化量をとるとグラフが描け、そのグラフから容易に理解される。そのグラフに基づき説明すると、それぞ
15 れの塗膜のグラフにおいて、それらの塗膜の両方のグラフにおける最大の膜厚増加量を求め、それが3.0 nm以下という意味である。

また、膜厚増加量とは、上記グラフが0を基準にしてこれより上方に位置することからわかり、逆に膜厚減少量とは、0より下方に位置することからわかる。

このようなグラフから、露光後塗膜と未露光塗膜の膜厚増加量又は減少量が小
20 さく、時間軸に対しなるべく水平なグラフが得られる、すなわち、20秒経過後、好ましくは60秒間経過後でも露光後塗膜と未露光塗膜の膜厚増加量又は減少量が2.0 nm以下の範囲のものがより好ましい。

本願の第二の発明にかかる液浸露光プロセス用レジスト組成物は、液体を介してレジスト膜を露光する液浸露光プロセスに用いる液浸露光プロセス用レジスト
25 組成物であって、波長157 nmの光源を用いた通常露光のリソグラフィ工程により110 nmのラインアンドスペースが1対1となるレジストパターンを形成したときの感度をX1とするとともに、前記液浸露光プロセスに同じく157

nmの光源を用いることにより110nmのラインアンドスペースが1対1となるレジストパターンを形成したときの感度をX2としたとき、 $[(X2/X1) - 1] \times 100$ の絶対値が8.0以下であることを特徴とする。この絶対値としては、より好ましくは、5以下、さらに好ましくは、3以下であり、最も好ましくは限りなく0に近い値である。

上記「課題を解決するための手段」で説明したように、本発明者らは、評価試験1、評価試験2及び評価試験3の結果から、総合して、第一の発明における最大の膜厚増加量、または第二の発明における絶対値を有するレジスト組成物は、浸漬露光プロセス用レジスト組成物として、極めて好適であり、イマージョンリソグラフィ工程において使用される溶媒の悪影響を受けにくく、感度、レジストパターンプロファイル形状に優れるという効果を有することを見出した。

また、本発明者らは、後述の実施例16に示すように、レジスト組成物を用いて形成した塗膜を浸漬液に浸漬し、次いで該浸漬状態で、該浸漬液に密着した露光用マスクを介し波長157nmの光源を用いた密着露光リソグラフィを行い、実際にレジストパターンを形成し、露光用マスク形状のパターンが形成されることを確認した。

本願の第二の発明における「波長157nmの光源を用いた通常露光のリソグラフィ工程」とは、波長157nmのF₂エキシマレーザーを光源とし、これまで慣用的に行なわれている、露光装置のレンズとウェーハ上のレジスト膜間を空気や窒素等の不活性ガスで満たした状態で露光することにより、シリコンウェーハなどの基板上に、通常のリソグラフィ工程、すなわち、レジスト塗布、プレバーク、選択的露光、露光後加熱、およびアルカリ現像を順次施す工程を意味する。場合によっては、上記アルカリ現像後にポストバーク工程を含んでもよい。なお、基板とレジスト組成物の塗布層との間には、有機系または無機系の反射防止膜を設けてもよい。そして、そのような通常露光のリソグラフィ工程により110nmのラインアンドスペースが1対1となるレジストパターン（以下「110nmL&S」と言う）を形成したときの感度X1とは、110nmL&Sが

形成される露光量であり、当業者において頻繁に利用されるものであり、自明な技術的尺度である。

念のため、この感度について、一応、説明すると、次のとおりである。

- まず、横軸に露光量を取り、縦軸にその露光量により形成されるレジストライン幅を取り、得られたプロットから最小二乗法によって対数近似曲線を得る。その式は、 $Y = a \log_e (X1) + b$ で与えられ、ここで、 $X1$ は露光量を、 Y はレジストライン幅を、そして a と b は定数を示す。さらに、この式を展開し、 $X1$ を表す式へ変えると、 $X1 = \exp [(Y - b) / a]$ となる。この式に $Y = 130 \text{ (nm)}$ を導入すれば、計算上の理想的感度 $X1$ が算出される。
- また、その際の条件、すなわち、レジスト塗布の回転数、プレベーク温度、露光条件、露光後加熱条件、アルカリ現像条件も、これまで慣用的に行なわれている条件でよく、 110 nm のラインアンドスペースが形成できる範囲であり、自明である。具体的には、回転数は $1200 \sim 3500 \text{ rpm}$ 程度、より具体的には約 2000 rpm 程度であり、プレベーク温度は $70 \sim 130^\circ\text{C}$ の範囲であり、これによって、レジスト膜厚 $80 \sim 250 \text{ nm}$ を形成する (110 nm のラインアンドスペースが $1:1$ となるような温度に設定することは当業者にとって自明であるので、上記範囲で任意に設定する。)。露光条件は、波長 157 nm の F_2 エキシマレーザーを照射でき、半導体素子などの電子デバイスの生産に適合した露光装置、具体的は、 F_2 エキシマレーザー露光装置 Exitec 社製 ($\text{NA} = 0.85$ 、 $\sigma = 0.3$) 等を用いて、マスクを介して露光すればよい。選択的露光におけるマスクとしては、通常のバイナリーマスクを用いる。このようなマスクとしては、位相シフトマスクを用いてもよいが、そのときは 90 nm のラインアンドスペースが 1 対 1 となるレジストパターンが形成されるパターンのものとする。露光後加熱温度は $90 \sim 140^\circ\text{C}$ の範囲であり、アルカリ現像条件は、 2.38 重量% TMAH (テトラメチルアンモニウムヒドロキシド) 現像液により、 23°C にて、 $15 \sim 90$ 秒間現像し、その後、水リンスを行う。

さらに、本願第二の発明における、「液浸露光プロセスに同じく 157 nm の

光源を用いることにより」とは、上述の157nmのF₂エキシマレーザーを光源に用いた通常露光のリソグラフィ工程において、選択的露光と露光後加熱（PEB）の間に浸漬液をレジスト膜と接触させる工程を加えた液浸露光プロセスを意味する。

- 5 具体的には、その液浸露光プロセスとは、レジスト塗布、プレバーク、選択的露光、浸漬露光の液体（液浸液）をレジスト膜と接触させる工程、露光後加熱、およびアルカリ現像を順次施す工程である。場合によっては、上記アルカリ現像後にポストバーク工程を含んでもよい。

- 10 浸漬液の接触の具体的形態としては、基板上の選択的露光後のレジスト膜を浸漬液に浸漬させても、リンス用ノズル等を用いて浸漬液をシャワーの様に吹きかけてもかまわない。この浸漬露光の液体をレジスト膜と接触させる工程以外の工程は、上記通常露光で説明した条件とまったく同様である。

- そして、そのような液浸露光プロセスにより、157nmの光源を用いることにより110nmのラインアンドスペースが1対1となるレジストパターンを形成したときの感度X2とは、上記X1と同様に110nm L&Sが形成される露光量であり、当業者においては通常利用される技術的尺度である。
- 15

また、その際の条件（レジスト塗布の回転数、プレバーク温度、露光条件、露光後加熱条件、アルカリ現像条件）も上記X1と同様に自明である。

- 本願の第二の発明においては、 $[(X2/X1) - 1] \times 100$ の絶対値が8.0以下であることが必要であるが、この絶対値とは、X2とX1が上記のように求まれば、自明である。この絶対値が8.0を超えると、液浸露光プロセス用レジスト組成物としては、不適であり、レジストパターンがTトップ形状となったり、レジストパターンの倒れが生じたりするなどの不具合が生じる。
- 20

- 本願の第二の発明にかかるレジスト組成物は、組成上、特に限定されないが、酸の作用によりアルカリ可溶性が変化する樹脂成分と露光により酸を発生する酸発生剤成分を含有してなる化学増幅型のものが好ましい。この化学増幅型レジストは、これまでKrF用、ArF用、F₂用、電子線用、X線用等さまざまなも
- 25

のが提案されているが、上記絶対値の特定範囲を有する限り限定されない。特に、 F_2 用レジストが好適である。

前記樹脂成分としては、通常、化学増幅型レジスト用のベース樹脂として用いられている、一種または二種以上のアルカリ可溶性樹脂またはアルカリ可溶性となり得る樹脂を使用することができる。前者の場合はいわゆるネガ型、後者の場合はいわゆるポジ型のレジスト組成物である。

ネガ型の場合、レジスト組成物には、酸発生剤成分と共に架橋剤が配合される。そして、レジストパターン形成時に、露光により酸発生剤成分から酸が発生すると、かかる酸が作用し、アルカリ可溶性の樹脂成分と架橋剤間で架橋が起こり、アルカリ不溶性へ変化する。前記アルカリ可溶性樹脂としては、 α -（ヒドロキシアルキル）アクリル酸、または α -（ヒドロキシアルキル）アクリル酸の低級アルキルエステルから選ばれる少なくとも一つから誘導される単位を有する樹脂が浸漬露光において、膨潤の少ない良好なレジストパターンが形成でき、好まし

また、前記架橋剤としては、例えば、通常は、メチロール基またはアルコキシメチル基、特にブトキシメチル基を有するグリコールウリルなどの浸漬露光の溶媒に対して難溶性のアミノ系架橋剤を用いると浸漬露光において、膨潤の少ない良好なレジストパターンが形成でき、好ましい。前記架橋剤の配合量は、アルカリ可溶性樹脂 100 重量部に対し、1～50 重量部の範囲が好ましい。

ポジ型の場合は、該樹脂成分はいわゆる酸解離性溶解抑制基を有するアルカリ不溶性のものであり、露光により酸発生剤成分から酸が発生すると、かかる酸が前記酸解離性溶解抑制基を解離させることにより、該樹脂成分がアルカリ可溶性となる。

また、このレジスト組成物の組成としては、後述する本願の第三の発明のレジスト組成物で詳述する「(A) (i) フッ素原子またはフッ素化アルキル基および (ii) アルコール性水酸基を共に有する脂肪族環式基を含むアルカリ可溶性の構成単位 (a 1) を含んでなる、酸の作用によりアルカリ可溶性が変化する重合体、

および（Ｂ）光照射により酸を発生する酸発生剤を含有していることを特徴とする液浸露光プロセス用レジスト組成物、より好ましくは、さらに特定のアミンまたは／および特定の溶解抑止剤を含むもの」が好ましい。かかる組成成分を少なくとも有することにより、本願の第二の発明における前記絶対値を 8.0 以下に調製できるようになるので好ましい。

次に、本願の第三の発明にかかる液浸露光プロセス用レジスト組成物について、さらに詳しく説明する。

先に述べたように、本願の第三の発明にかかる液浸露光プロセス用レジスト組成物は、（Ａ）（i）フッ素原子またはフッ素化アルキル基および（ii）アルコール性水酸基を共に有する脂肪族環式基を含むアルカリ可溶性の構成単位（a1）を含んでなる、酸の作用によりアルカリ可溶性が変化する重合体、および（Ｂ）光照射により酸を発生する酸発生剤を含有していることを特徴とする液浸露光プロセス用レジスト組成物である。

以下の説明では、まず、前記第三の発明にかかる組成物の主要成分である重合体（Ａ）と、酸発生剤（Ｂ）とについて説明する。

前記第三の本発明にかかるレジスト組成物におけるベースポリマーである重合体（Ａ）は、（i）フッ素原子またはフッ素化アルキル基および（ii）アルコール性水酸基を共に有する脂肪族環式基を含むアルカリ可溶性の構成単位（a1）を含んでなる、酸の作用によりアルカリ可溶性が変化する重合体である。

本発明の重合体（Ａ）は、特許文献 1（国際公開第 WO 00/67072 号パンフレット）、特許文献 3（国際公開第 WO 02/65212 号パンフレット）、特許文献 4（国際公開第 WO 02/64648 号パンフレット）又は非特許文献 4（S. Kodama et al., "Synthesis of Novel Fluoropolymer for 157nm Photoresists by Cyclo-polymerization" Proceedings of SPIE, Vol. 4690, (2002) pp76 -83）に記載されているように公知ではある。しかしながら、このような重合体を用いたレジスト組成物が液浸露光プロセスに好適であるかどうかは未知であった。そして、本発明の重合体（Ａ）は、（i）フッ素原子または

フッ素化アルキル基および(ii)アルコール性水酸基を共に有する脂肪族環式基を含むアルカリ可溶性の構成単位 (a 1) 有し、酸の作用によりアルカリ可溶性が変化する重合体であれば、限定されるものではない。

前述の「酸の作用によりアルカリ可溶性が変化する」とは、露光部における該
5 重合体の変化であり、露光部にてアルカリ可溶性が増大すれば、露光部はアルカリ可溶性となるため、ポジ型レジストとして用いられ、他方、露光部にてアルカリ可溶性が減少すれば、露光部はアルカリ不溶性となるため、ネガ型レジストとして用いることができる。

前記(i)フッ素原子またはフッ素化アルキル基および(ii)アルコール性水酸基
10 を共に有する脂肪族環式基を含むアルカリ可溶性の構成単位 (a 1) とは、前記(i)と(ii)をとともに有する有機基が脂肪族環式基に結合しており、該環式基を構成単位中に有するものであればよい。

該脂肪族環式基とは、シクロペンタン、シクロヘキサン、ビスシクロアルカン、トリシクロアルカン、テトラシクロアルカンなどの単環または多環式炭化水素から
15 ら1個または複数個の水素原子を除いた基などを例示できる。

多環式炭化水素は、より具体的には、アダマンタン、ノルボルナン、イソボルナン、トリシクロデカン、テトラシクロデカンなどのポリシクロアルカンから1個または複数個の水素原子を除いた基などが挙げられる。

これらの中でもシクロペンタン、シクロヘキサン、ノルボルナンから水素原子
20 を除き誘導される基が工業上好ましい。

前記(i)フッ素原子またはフッ素化アルキル基としては、フッ素原子または低級アルキル基の水素原子の一部または全部がフッ素原子で置換されたものが挙げられる。具体的には、トリフルオロメチル基、ペンタフルオロエチル基、ヘプタフルオロプロピル基、ノナフルオロブチル基などが挙げられるが、工業的には、
25 フッ素原子やトリフルオロメチル基が好ましい。

前記(ii)アルコール性水酸基とは、単にヒドロキシ基であってもよいし、ヒドロキシ基を有するアルキルオキシ基、アルキルオキシアルキル基またはアルキ

ル基のようなアルコール性水酸基含有アルキルオキシ基、アルコール性水酸基含有アルキルオキシアルキル基またはアルコール性水酸基含有アルキル基等が挙げられる。該アルキルオキシ基、該アルキルオキシアルキル基または該アルキル基としては、低級アルキルオキシ基、低級アルキルオキシ低級アルキル基、低級アルキル基が挙げられる。

前記低級アルキルオキシ基としては、具体的には、メチルオキシ基、エチルオキシ基、プロピルオキシ基、ブチルオキシ基等が挙げられ、低級アルキルオキシ低級アルキル基としては、具体的には、メチルオキシメチル基、エチルオキシメチル基、プロピルオキシメチル基、ブチルオキシメチル基等が挙げられ、低級アルキル基としては、具体的には、メチル基、エチル基、プロピル基、ブチル基等が挙げられる。

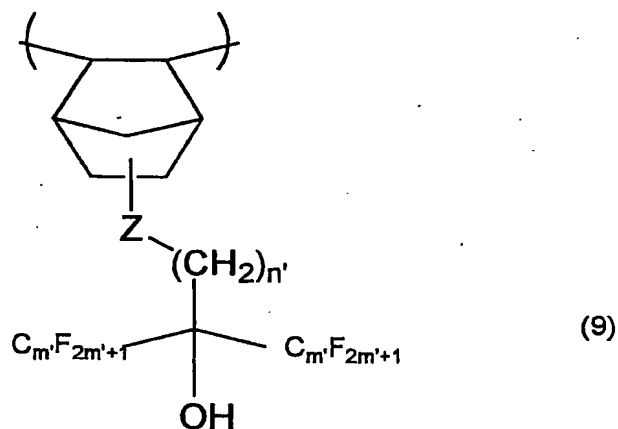
また、前記 (ii) のアルコール性水酸基含有アルキルオキシ基、アルコール性水酸基含有アルキルオキシアルキル基またはアルコール性水酸基含有アルキル基における該アルキルオキシ基、該アルキルオキシアルキル基または該アルキル基の水素原子の一部または全部がフッ素原子で置換されたものでもよい。

好ましくは、前記アルコール性水酸基含有アルキルオキシ基又はアルコール性水酸基含有アルキルオキシアルキル基におけるそれらのアルキルオキシ部の水素原子の一部がフッ素原子で置換されたもの、前記アルコール性水酸基含有アルキル基では、そのアルキル基の水素原子の一部がフッ素原子で置換されたもの、すなわち、アルコール性水酸基含有フルオロアルキルオキシ基、アルコール性水酸基含有フルオロアルキルオキシアルキル基又はアルコール性水酸基含有フルオロアルキル基が挙げられる。

前記アルコール性水酸基含有フルオロアルキルオキシ基としては、 $(\text{HO})\text{C}(\text{CF}_3)_2\text{CH}_2\text{O}-$ 基、2-ビス(ヘキサフルオロメチル)-2-ヒドロキシーエチルオキシ基、 $(\text{HO})\text{C}(\text{CF}_3)_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O}-$ 基、3-ビス(ヘキサフルオロメチル)-3-ヒドロキシープロピルオキシ基等が挙げられ、アルコール性水酸基含有フルオロアルキルオキシアルキル基としては、 $(\text{HO})\text{C}(\text{CF}_3)_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O}-$ 基、4-ビス(ヘキサフルオロメチル)-4-ヒドロキシーブチルオキシ基等が挙げられる。

$)_2\text{CH}_2\text{O}-\text{CH}_2-$ 基、 $(\text{HO})\text{C}(\text{CF}_3)_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O}-\text{CH}_2-$ 基等が挙げられ、アルコール性水酸基含有フルオロアルキル基としては、 $(\text{HO})\text{C}(\text{CF}_3)_2\text{CH}_2-$ 基、2-ビス(ヘキサフルオロメチル)-2-ヒドロキシーエチル基、 $(\text{HO})\text{C}(\text{CF}_3)_2\text{CH}_2\text{CH}_2-$ 基、3-ビス(ヘキサフルオロメチル)-3-ヒドロキシープロピル基、等が挙げられる。

これらの(i)や(ii)の基は、前記脂肪族環式基に直接結合していればよい。特には、(a 1)構成単位がアルコール性水酸基含有フルオロアルキルオキシ基、アルコール性水酸基含有フルオロアルキルオキシアルキル基またはアルコール性水酸基含有フルオロアルキル基がノルボルネン環に結合し、該ノルボルネン環の2重結合が開裂して形成される下記一般式(9)で表される単位が、透明性とアルカリ可溶性および耐ドライエッチング性に優れ、また工業的に入手しやすいので、好ましい。



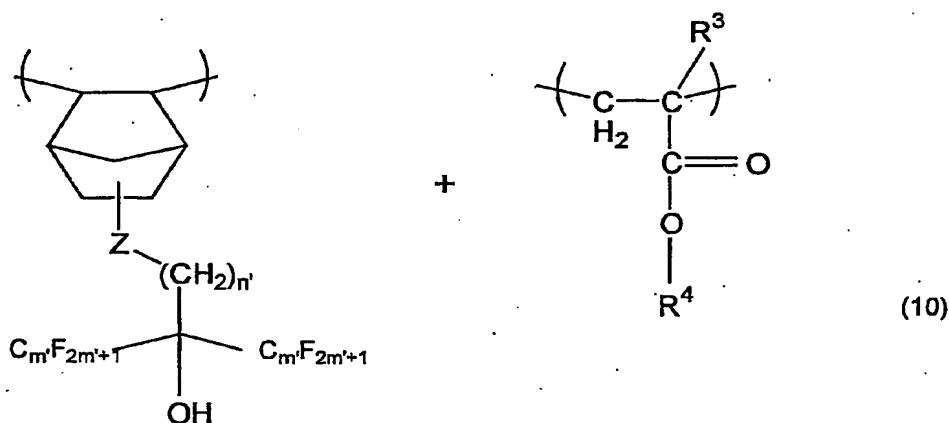
(式中、Zは、酸素原子、オキシメチレン基($-\text{O}(\text{CH}_2)-$)、または単結合であり、 n' と m' はそれぞれ独立して1~5の整数である)。

そして、そのような(a 1)単位と組み合わせて用いられる重合体単位は、これまで公知のものであれば、限定されない。ポジ型の酸の作用によりアルカリ可溶性が増大する重合体(A-1)として用いる場合、公知の酸解離性溶解抑制基を有する(メタ)アクリルエステルから誘導される構成単位(a 2)が解像性に優れるので好ましい。

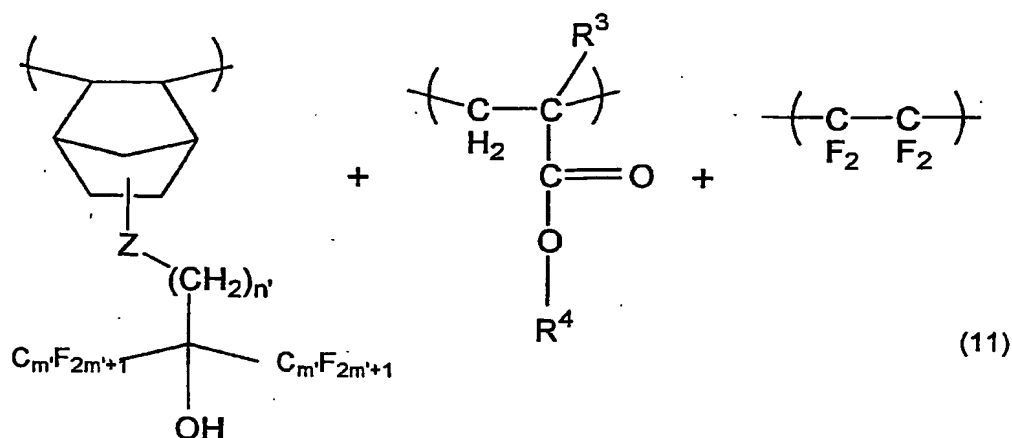
このような構成単位 (a 2) としては、tert-ブチル (メタ) アクリレート、tert-アミル (メタ) アクリレートなどの (メタ) アクリル酸の第3級アルキルエステルから誘導される構成単位が挙げられる。

そして、本発明の重合体 (A) は、さらに重合体の透明性を向上させるフッ素化アルキレン構成単位 (a 3) を含んでなる、酸の作用によりアルカリ可溶性が増大する重合体 (A-2) であってもよい。このような構成単位 (a 3) を含むことにより、透明性がさらに向上する。該構成単位 (a 3) としては、テトラフルオロエチレンから誘導される単位が好ましい。

以下に、重合体 (A-1) と重合体 (A-2) を表す一般式 (10) (11) を示す。



(式中、Z, n' , m' は前記一般式 (9) の場合と同じであり、 R^3 は水素原子またはメチル基であり、 R^4 は酸解離性溶解抑制基である。)



(式中、Z, n' , m' , R^3 および R^4 は前記一般式(10)の場合と同じである。)

- また、前記した一般式(9)を含む重合体(A-1)と重合体(A-2)とは、異なる構造式であるが、(i)フッ素原子またはフッ素化アルキル基および(ii)アルコール性水酸基を共に有する脂肪族環式基を含むアルカリ可溶性の構成単位(a1)を含んでなる、酸の作用によりアルカリ可溶性が変化する重合体の概念の中に含まれる以下のような構成単位を有するものでもよい。

- すなわち、構成単位(a1)において、(i)フッ素原子またはフッ素化アルキル基および(ii)アルコール性水酸基は脂肪族環式上にそれぞれ結合し、該環式基が主鎖を構成しているものである。

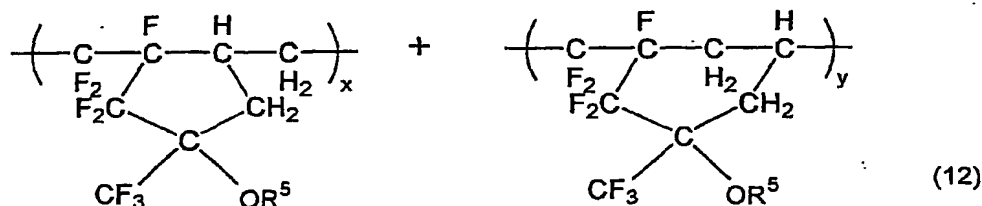
該、(i)フッ素原子またはフッ素化アルキル基としては、前記したものと同様なものが挙げられる。また、(ii)アルコール性水酸基とは、単にヒドロキシル基である。

- このような単位を有する重合体(A)は、前記特許文献3, 4又は非特許文献4に記載されたものであり、水酸基とフッ素原子を有するジエン化合物の環化重合により形成される。該ジエン化合物としては、透明性、耐ドライエッチング性に優れる5員環や6員環を有する重合体を形成しやすいヘプタジエンが好ましく、さらには、1, 1, 2, 3, 3-ペンタフルオロ-4-トリフルオロメチル-4-ヒドロキシ-1, 6-ヘプタジエン($\text{CF}_2=\text{CFCF}_2\text{C}(\text{CF}_3)(\text{OH})\text{C}$

$\text{H}_2\text{C}=\text{CH}_2$) の環化重合により形成される重合体が工業上最も好ましい。

ポジ型の酸の作用によりアルカリ可溶性が増大する重合体 (A-3) として用いる場合、そのアルコール性水酸基の水素原子が酸解離性溶解抑制基で置換された構成単位 (a 4) を含んでなる重合体が好ましい。その酸解離性溶解抑制基としては、鎖状、分岐状または環状の炭素数 1 ~ 15 のアルキルオキシメチル基が、
 5 酸の解離性から好ましく、特にメトキシメチル基のような低級アルコキシメチル基が解像性とパターン形状に優れ好ましい。なお、該酸解離性溶解抑制基は全体の水酸基に対して、10 ~ 40 %、好ましくは 15 ~ 30 % の範囲であると、パターン形成能に優れ好ましい。

10 以下に、重合体 (A-3) を表す一般式 (12) を示す。



(式中、 R^5 は水素原子または C 1 ~ C 15 のアルキルオキシメチル基であり、
 x、y はそれぞれ 10 ~ 50 モル%である。)

15 このような重合体 (A) は、公知の方法、特許文献 1, 3, 4 又は非特許文献 4 に記載の方法によって、合成できる。また、該 (A) 成分の樹脂の GPC によるポリスチレン換算質量平均分子量は、特に限定するものではないが 5000 ~ 80000、さらに好ましくは 8000 ~ 50000 とされる。

また、重合体 (A) は、1 種または 2 種以上の樹脂から構成することができ、
 例えば、上述の (A-1)、(A-2)、および (A-3) から選ばれる幾つか
 20 を 2 種以上混合して用いてもよいし、さらに、他に従来公知のホトレジスト組成物用樹脂を混合して用いることもできる。

酸発生剤 (B) :

酸発生剤 (B) としては、ポジ型、ネガ型共に従来化学増幅型レジストにおける酸発生剤として公知のものの中から任意のものを適宜選択して用いることがで

きる。いろいろな酸発生剤が提案されているが、特には、ジフェニルヨードニウムトリフルオロメタンスルホネート、(4-メトキシフェニル)フェニルヨードニウムトリフルオロメタンスルホネート、ビス(p-tert-ブチルフェニル)ヨードニウムトリフルオロメタンスルホネート、トリフェニルスルホニウムトリフルオロメタンスルホネート、(4-メトキシフェニル)ジフェニルスルホニウムトリフルオロメタンスルホネート、(4-メチルフェニル)ジフェニルスルホニウムノナフルオロブタンスルホネート、(p-tert-ブチルフェニル)ジフェニルスルホニウムトリフルオロメタンスルホネート、ジフェニルヨードニウムノナフルオロブタンスルホネート、ビス(p-tert-ブチルフェニル)ヨードニウムノナフルオロブタンスルホネート、トリフェニルスルホニウムノナフルオロブタンスルホネートなどのオニウム塩が好ましい。なかでもフッ素化アルキルスルホン酸イオンをアニオンとするスルホニウム塩が適度な酸の強度とレジスト膜中での拡散性を有することから好ましい。

この酸発生剤(B)は単独で用いてもよいし、2種以上を組み合わせ用いてもよい。その配合量は、例えば(A)成分100質量部に対し、0.5~30質量部とされる。この範囲より少ないと潜像形成が不十分となるし、多いとレジスト組成物としての保存安定性を損なう恐れがある。

次に、本願の第三の発明にかかるレジスト組成物に必要な応じ配合される(C)含窒素化合物や(C')フッ素原子を有する溶解抑止剤について説明する。

20 含窒素化合物(C) :

化学増幅型レジスト組成物に含窒素化合物を酸拡散防止剤などとして少量配合することは特許文献2(特開2003-2925号公報)に記載されているようにすでに公知である。

本発明においても、このような公知の含窒素化合物を添加することができる。
25 そのような含窒素化合物としては、アミンやアンモニウム塩が挙げられる。

前記アミンとしては、ジエチルアミン、ジプロピルアミン、ジブチルアミン、ジペンチルアミンなどの脂肪族第二級アミン、トリメチルアミン、トリエチルア

ミン、トリプロピルアミン、トリブチルアミン、トリペンチルアミン、N, N-ジメチルプロピルアミン、N-エチル-N-メチルブチルアミン、トリヘキシルアミン、トリヘプチルアミン、トリオクチルアミン、トリデカニルアミン、トリドデシルアミン、トリテトラデカニルアミンなどの脂肪族第三級アミン（トリアルキルアミン、なお、上記における窒素に結合する3つのアルキル基は、同一でも異なってもよい。）、N, N-ジメチルモノエタノールアミン、トリイソプロパノールアミン、N, N-ジエチルモノエタノールアミン、トリエタノールアミン、トリブタノールアミンなどの第三級アルカノールアミン、N, N-ジメチルアニリン、N, N-ジエチルアニリン、N-エチル-N-メチルアニリン、N, N-ジメチルトルイジン、N-メチルジフェニルアミン、N-エチルジフェニルアミン、N-エチルジフェニルアミン、トリフェニルアミンなどの芳香族第三級アミンなどを挙げることができる。

アンモニウム塩としては、アンモニウムイオン、テトラメチルアンモニウムイオン、テトラエチルアンモニウムイオン、テトラプロピルアンモニウムイオン、テトラブチルアンモニウムイオン、テトラペンチルアンモニウムイオン等の第4級アルキルアンモニウムイオンと乳酸のような水酸基を有する有機カルボン酸のイオンとの塩を挙げることができる。

これらの中でも、トリエタノールアミン、トリイソプロパノールアミン、トリブタノールアミンなどの低級の第3級アルカノールアミン、トリヘキシルアミン、トリヘプチルアミン、トリオクチルアミン、トリデカニルアミン、トリドデシルアミン、トリテトラデカニルアミンなど炭素数6以上15以下のトリアルキルアミンが微細なレジストパターンのトップ部分の膜減りの低減効果に優れることから、好ましい。

これらの中でも上記炭素数6以上15以下のトリアルキルアミンが液浸露光プロセスでターゲットとされている50 nm以下のレジストパターン形状、具体的には40～50 nmにおいても、良好な矩形形状のレジストパターンを得ることができるので最も好適である。これは恐らく、浸漬露光プロセスにおいては、例

例えば、浸漬液が水である場合、レジスト膜表面に水が付着して塩基として働き、レジスト膜中で発生した酸を中和してしまう、また浸漬液が水又はフッ素系溶剤の場合、浸漬液へレジスト膜表面から酸発生剤やアミン成分が溶出してしまうことから、良好な形状が得られにくくなるが、該炭素数6以上15以下のトリアルキルアミンを用いるとは、該アミンは浸漬液へ溶出しにくく、またレジスト膜表面の疎水性(水接触角)が高くなり、レジスト膜表面から上記したレジスト中の成分の溶出を抑制するため、良好な形状が得られるものと推測する。

前記含窒素化合物(C)は、重合体(A)100質量部に対して通常0.01～2質量部の範囲で用いられる。この範囲より少ないと、露光により発生した酸の拡散抑止作用によるパターン形状改善効果が得られないし、多すぎると、酸の拡散を過剰に抑止して、いわゆる露光感度が劣化させるので、好ましくない。

さらに、本願の第三の発明にかかるレジスト組成物においては、(A)及び(B)成分に加えて、あるいは前記(A)、(B)及び(C)成分に加えて、酸の存在下で分解(例えば、加水分解される)されることにより、アルカリ可溶性が増大する低分子量化合物である溶解抑止剤を添加してもよい。溶解抑止剤は、露光後の不溶部分の現像液による溶解作用を抑止することができる。現像が幾分過度になった場合は、まずパターントップの角部分の溶解が進みやすいが、溶解抑止剤を添加しておけば、前記パターントップ角部の溶解を防止することができ、パターンのコントラストを良好に確保することができる。

本願の第三の発明にかかるレジスト組成物に用いる溶解抑止剤は、例えば、分子量200～500の少なくともひとつの芳香族環または脂肪族環を有するフェノール性水酸基、アルコール性水酸基、カルボキシル基の官能基に酸の存在下で解離し得、アルカリに対する溶解抑制能を有する一種以上の置換基を導入した化合物を挙げることができる。このような酸解離性置換基としては、例えば、第3級アルキル基、第3級アルコキシカルボニル基、第3級アルコキシカルボニルアルキル基、鎖状または環状のアルコシアルキル基等を挙げることができる。

具体的には、tert-ブチル基のような第3級アルキル基、tert-ブト

キシカルボニル基のような第3級アルコキシカルボニル基、tert-ブトキシカルボニルメチル基のような第3級アルコキシカルボニルアルキル基、メトキシメチル基、1-エトキシエチル基、1-プロポキシエチル基のような鎖状アルコキシアルキル基、テトラヒドロピラニル基、テトラヒドロフラニル基のような環状アルコキシアルキル基等が挙げられる。

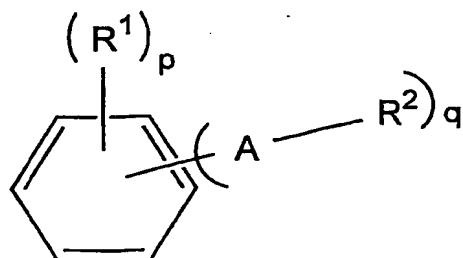
そのような溶解抑制剤としては、リトコール酸のような胆汁酸のカルボキシル基の水素原子を第3級アルキル基で置換した化合物や次のようなフッ素原子を有する化合物（溶解抑制剤（C'））を挙げることができる。特に、後者のフッ素原子を有する化合物がパターン形状に優れ好ましい。

10 該溶解抑制剤（C'）は、フッ素原子を含有するため、F₂エキシマレーザー光に対するレジスト膜の透明性をより高めることが、レジストパターン形状に優れるので、好ましい。

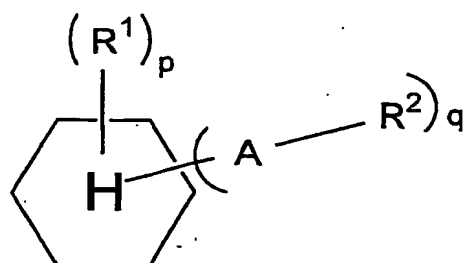
このような溶解抑制剤（C'）における酸解離性置換基としては、例えば、第3級アルキル基、第3級アルコキシカルボニル基、第3級アルコキシカルボニルアルキル基、鎖状または環状のアルコキシアルキル基等を挙げることができる。

具体的にはtert-ブチル基のような第3級アルキル基、tert-ブトキシカルボニル基のような第3級アルコキシカルボニル基、tert-ブトキシカルボニルメチル基第3級アルコキシカルボニルアルキル基、メトキシメチル基、tert-アミルオキシメチル基、4-tert-ブチル-シクロヘキシルオキシメチル基のような鎖状、分岐状または環状の炭素数1～15のアルキルオキシメチル基が挙げられる。

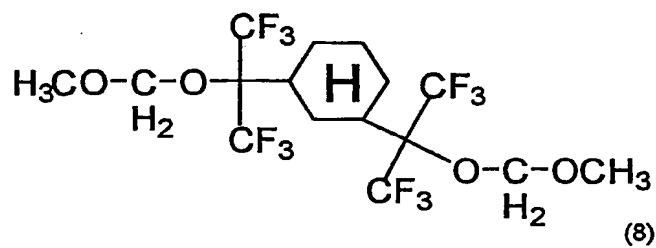
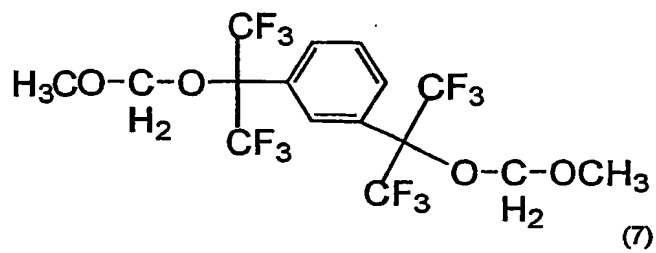
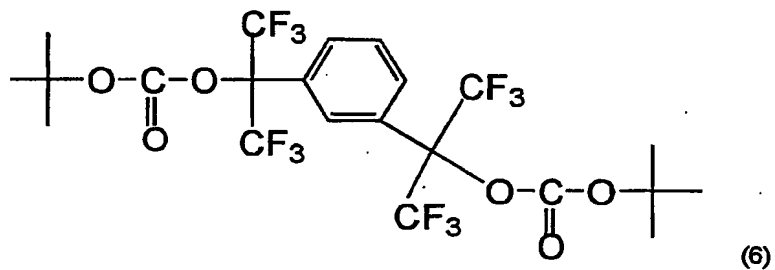
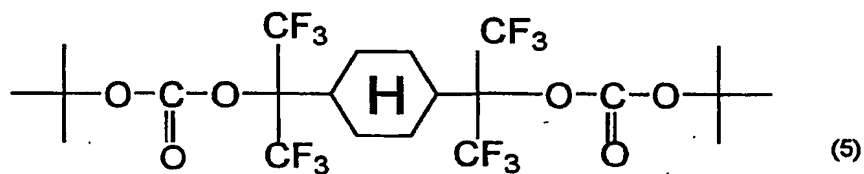
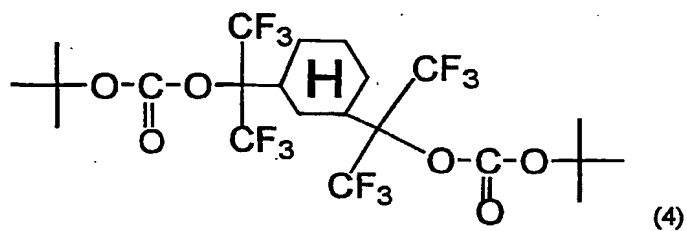
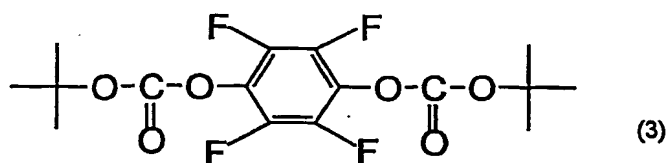
このような化合物としては、例えば、一般式（1）（2）



(1)

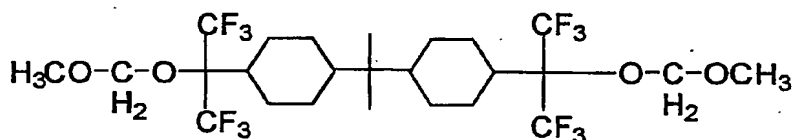


- (R^1 は水素原子、アルキル基、アルコキシル基、フッ素原子であり、 R^2 は酸解離性溶解抑制基、 A は $-C(C_nF_{2n+1})(C_mF_{2m+1})-O-CO-O-$ 、 $-C(C_nF_{2n+1})(C_mF_{2m+1})-O-$ 、または $-O-CO-O-$ で表される2価の有機基であり、 n 、 m 、 p および q はそれぞれ独立して1-4の整数である。但し、 A が $-O-CO-O-$ のときは、 R^1 において少なくとも1つはフッ素原子で置換されている。)で表される化合物を挙げることができ、このような化合物の配合により、50 nm以下のレジストパターン形状、具体的には40~50 nmにおいても、良好な矩形形状のレジストパターンを得ることができ、好ましい。
- 前記一般式で示される化合物の具体例としては、下記化学式(3)~(8)：



で表される化合物を挙げることができる。

また、その他の具体的な化合物としては、3, 3', 5, 5' -テトラフルオロ[(1, 1' -ビフェニル) - 4, 4' -ジ-tert-ブトキシカルボニル]、4, 4' -[2, 2, 2-トリフルオロ-1- (トリフルオロメチル) エチリデン]ビスフェノール-4, 4' -ジ-tert-ブトキシカルボニル、2-トリフルオロメチルベンゼンカルボン酸1, 1-tert-ブチルエステル、2-トリフルオロメチルシクロヘキサンカルボン酸-tert-ブチルエステル及び下記化学式(13)で表される化合物等が用いられる。



(13)

これらの中でも、一般式（１）で表される化合物が透明性が高く、微細なパターン形状に優れることから、好ましい。

前記酸解離性溶解抑制基 R^2 は、鎖状、分岐状または環状の炭素数1～15のアルキルオキシメチル基または第3級アルキル基が好ましい。中でも、前記化学式(6)、(7)で表される化合物が好ましい。

本願の第三の発明にかかるレジスト組成物における溶解抑止剤の添加量は、主成分ポリマー１００重量部に対して、２～３０重量部、好ましくは３～１０重量部が適当である。溶解抑止剤の添加量が２重量部を下回ると溶解抑止効果が現れない。逆に添加量が３０重量部を超えると、レジストの耐熱性が低下してしまう。

また、本発明においては、前記（Ｃ）成分の添加による感度劣化防止等の目的で、さらに任意の成分として、有機カルボン酸またはリンのオキソ酸若しくはその誘導体を含むことができる。

前記有機カルボン酸としては、例えば、マロン酸、クエン酸、リンゴ酸、コハク酸、安息香酸、サリチル酸などが好適である。

前記リンのオキソ酸若しくはその誘導体としては、リン酸、リン酸ジ-*n*-ブチルエステル、リン酸ジフェニルエステルなどのリン酸またはそれらのエステル
25 のような誘導体、ホスホン酸、ホスホン酸ジメチルエステル、ホスホン酸-ジ-

n-ブチルエステル、フェニルホスホン酸、ホスホン酸ジフェニルエステル、ホスホン酸ジベンジルエステルなどのホスホン酸およびそれらのエステルのような誘導体、ホスフィン酸、フェニルホスフィン酸などのホスフィン酸およびそれらのエステルのような誘導体が挙げられ、これらの中で特にホスホン酸が好ましい。

- 5 該有機カルボン酸またはリンのオキソ酸若しくはその誘導体成分は、(A)成分100質量部当たり0.01~5.0質量部の割合で用いられる。

- 本願の第三の発明のレジスト組成物は、前記(A)成分、前記(B)成分、および(C)成分、及び/又は(C')成分、さらに必要に応じて添加される任意成分を有機溶剤に溶解し、均一な溶液として用いられる。そのような有機溶剤として、具体的には、例えば、アセトン、メチルエチルケトン、シクロヘキサノン、メチルイソアミルケトン、2-ヘプタノンなどのケトン類；エチレングリコール、エチレングリコールモノアセテート、ジエチレングリコール、ジエチレングリコールモノアセテート、プロピレングリコール、プロピレングリコールモノアセテート、ジプロピレングリコール、またはジプロピレングリコールモノアセテートのモノメチルエーテル、モノエチルエーテル、モノプロピルエーテル、モノブチルエーテルまたはモノフェニルエーテルなどの多価アルコール類およびその誘導体；ジオキサンのような環式エーテル類；乳酸メチル、乳酸エチル、酢酸メチル、酢酸エチル、酢酸ブチル、ピルビン酸メチル、ピルビン酸エチル、メトキシプロピオン酸メチル、エトキシプロピオン酸エチルなどのエステル類などを
- 10 15 20 挙げることができる。これらの有機溶剤は単独で用いてもよく、2種以上の混合溶剤として用いてもよい。中でもプロピレングリコールモノメチルエーテルアセテート(PGMEA)、乳酸エチル(EL)などが好ましい。

該有機溶剤の量はレジスト膜を形成する上で基板等に塗布可能な濃度とされる。

- また、本願の第三の発明のレジスト組成物には、さらに所望により混和性のある添加剤、例えばレジスト膜の性能を改良するための付加的樹脂、塗布性を向上させるための界面活性剤、可塑剤、安定剤、着色剤、ハレーション防止剤などを
- 25 添加含有させることができる。

本発明のレジスト組成物を用いた液浸露光プロセスに用いる浸漬液としては、純水もしくは脱イオン水からなる水や、フッ素系溶剤からなる液体を挙げることができる。特に、 F_2 エキシマレーザーを光源とする場合、フッ素系溶剤がより高解像性が得られるため好ましい。このフッ素系溶剤としては、沸点が70～260℃であり、より好ましくは、沸点が80～160℃である。このようなフッ素系溶剤としては、具体的には、パーフロオロアルキル化合物を挙げることができ、このパーフロオロアルキル化合物としては、パーフルオロアルキルエーテル化合物やパーフルオロアルキルアミン化合物を挙げることができる。

さらに、具体的には、前記パーフルオロアルキルエーテル化合物としては、パーフルオロ（2-ブチル-テトラヒドロフラン）（沸点102℃）を挙げることができ、前記パーフルオロアルキルアミン化合物としては、パーフルオロトリプロピルアミン（沸点130℃）、およびパーフルオロトリブチルアミン（沸点174℃）、パーフルオロトリペンチルアミン（沸点215℃）、パーフルオロトリヘキシルアミン（沸点255℃）、を挙げることができる。

次に、本発明における浸漬液を用いた液浸露光法によるレジストパターン形成方法に係る第四の発明と第五の発明について、説明する。

第四の発明の発明においては、まず、シリコンウェーハ等の基板上に、前述のレジスト組成物をスピナーなどで塗布した後、プレベーク（PAB処理）を行い、レジスト膜を形成する。

なお、基板とレジスト組成物の塗布層との間には、有機系または無機系の反射防止膜を設けた2層積層体とすることもできる。

ここまでの工程は、周知の手法を用いて行うことができる。操作条件等は、使用するレジスト組成物の組成や特性に応じて適宜設定することが好ましい。

次に、レジスト膜が形成された基板を、「純水や脱イオン水などの不活性水、およびパーフルオロエーテルなどのフッ素系溶媒」などの浸漬液中に、浸漬し、前記レジスト膜上に液体を直接配置する。

この浸漬状態の基板のレジスト膜に対して、前記液体を介して選択的に、すな

わち、所望のマスクパターンを介して前記レジスト膜を露光する。したがって、このとき、露光光は、浸漬液とを通過してレジスト膜に到達することになる。

このとき、レジスト膜は浸漬液に直接触れているが、レジスト膜は、本発明にかかるレジスト組成物から構成されており、水を始めとする浸漬液に対する耐性
5 が高いため、レジスト膜は変質を起こさず、浸漬液もレジスト膜によって変質することもなく、その屈折率等の光学的特性を変質させることもない。

前記浸漬液を用いた液浸状態での露光工程が完了したら、露光したレジスト膜に対してPEB（露光後加熱）を行い、続いて、アルカリ性水溶液からなるアルカリ現像液を用いて現像処理する。また、現像処理に続いてポストベークを行っ
10 ても良い。そして、好ましくは純水を用いてリンスを行う。この水リンスは、例えば、基板を回転させながら基板表面に水を滴下または噴霧して、基板上の現像液および該現像液によって溶解したレジスト組成物を洗い流す。そして、乾燥を行うことにより、レジスト膜がマスクパターンに応じた形状にパターンニングされたレジストパターンが得られる。

15 このようにしてレジストパターンを形成することにより、微細な線幅のレジストパターン、特にピッチが小さいラインアンドスペースパターンを良好な解像度により製造することができる。

第五の発明の方法とは、前述のレジスト組成物を用いてレジスト膜を形成し、前記レジスト膜上に保護膜を設け、該保護膜の上に液体を直接配置し、前記液体
20 と保護膜を介して選択的に前記レジスト膜を露光し、露光後加熱処理を行い、次いでレジスト膜を現像し、レジストパターンを形成することを含むレジストパターン形成方法であり、前記レジスト膜上に保護膜を設けること以外は、第四の発明と同様である。なお、保護膜の種類にもよるが、以下に説明する保護膜を用いる場合、露光後加熱処理後に保護膜を除去する方が好ましい。

25 そのような保護膜として必須の特性は、露光光に対して透明で、屈折率液体に対して相溶性を持たず、かつレジスト膜との間でミキシングを生じないことであり、さらにはレジスト膜への密着性がよく、かつ剥離性が良いことであり、その

ような特性を具備する保護膜を形成可能な保護膜材料としては、フッ素系樹脂をフッ素系溶剤に溶解してなる組成物や、水溶性若しくはアルカリ可溶性膜形成成分を含有してなる水溶液を用いる。

上記フッ素系樹脂としては、例えば鎖式パーフルオロアルキルポリエーテル、
5 環式パーフルオロアルキルポリエーテル、ポリクロトリフルオロエチレン、ポリテトラフルオロエチレン、テトラフルオロエチレンーパーフルオロアルコキシエチレン共重合体、テトラフルオロエチレンーヘキサフルオロプロピレン共重合体などを用いることができる。

そして、実用的には、市販品の中で、鎖式パーフルオロアルキルポリエーテル
10 であるデムナムS-20、デムナムS-65、デムナムS-100、デムナムS-200（以上、ダイキン工業社製）、環式パーフルオロアルキルポリエーテルであるサイトップシリーズ（旭硝子社製）、テフロン（R）-AF1600、テフロン（R）-AF2400（以上、デュポン社製）などを用いることができる。

上記フッ素系樹脂の中でも、鎖式パーフルオロアルキルポリエーテルと環式パーフルオロアルキルポリエーテルからなる混合樹脂が好適である。
15

また、上記フッ素系溶剤としては、上記フッ素系樹脂を溶解し得る溶剤であれば良く、特に限定されないが、例えばパーフルオロヘキサン、パーフルオロヘプタン等のパーフルオロアルカンまたはパーフルオロシクロアルカン、これらの一部に二重結合の残ったパーフルオロアルケン、さらにはパーフルオロテトラヒドロフラン、パーフルオロ（2-ブチルテトラヒドロフラン）等のパーフルオロ環
20 状エーテル、パーフルオロトリブチルアミン、パーフルオロテトラペンチルアミン、パーフルオロテトラヘキシルアミン等のフッ素系溶剤を用いることができる。

また、これらのフッ素系溶剤と相溶性を有する他の有機溶剤、界面活性剤等も適宜混合して用いることが可能である。

25 フッ素系樹脂濃度は、膜を形成し得る範囲であれば特に限定されないが、塗布性等を考慮した場合、0.1～30wt%程度とすることが好ましい。

好適な保護膜材料としては、鎖式パーフルオロアルキルポリエーテルと環式パ

ーフルオロアルキルポリエーテルからなる混合樹脂をパーフルオロトリブチルアミンに溶解せしめた構成とすることが好ましい。

上記水溶性膜形成成分としては、例えばヒドロキシプロピルメチルセルロースフタレート、ヒドロキシプロピルメチルセルロースアセテートフタレート、ヒドロキシプロピルメチルセルロースアセテートサクシネート、ヒドロキシプロピルメチルセルロースヘキサヒドロフタレート、ヒドロキシプロピルメチルセルロース、ヒドロキシプロピルセルロース、ヒドロキシエチルセルロース、セルロースアセテートヘキサヒドロフタレート、カルボキシメチルセルロース、エチルセルロース、メチルセルロース等のセルロース系重合体；N，N-ジメチルアクリルアミド、N，N-ジメチルアミノプロピルメタクリルアミド、N，N-ジメチルアミノプロピルアクリルアミド、N-メチルアクリルアミド、ジアセトンアクリルアミド、N，N-ジメチルアミノエチルメタクリレート、N，N-ジエチルアミノエチルメタクリレート、N，N-ジメチルアミノエチルアクリレート、アクリロイルモルホリン、アクリル酸等を単量体とするアクリル酸系重合体；ポリビニルアルコール、ポリビニルピロリドン等のビニル系重合体；等を挙げることができる。これらの中でも、分子中に水酸基を有しない水溶性ポリマーであるアクリル酸系重合体やポリビニルピロリドン等が好適であり、ポリビニルピロリドンが最も好適に用いられる。これら水溶性膜形成成分は単独で用いてもよく、あるいは2種以上を組み合わせ用いてもよい。

また、上記アルカリ可溶性膜形成成分としては、例えばフェノール類（フェノール、m-クレゾール、キシレノール、トリメチルフェノールなど）と、アルデヒド類（ホルムアルデヒド、ホルムアルデヒド前駆体、プロピオンアルデヒド、2-ヒドロキシベンズアルデヒド、3-ヒドロキシベンズアルデヒド、4-ヒドロキシベンズアルデヒドなど）及び／又はケトン類（メチルエチルケトン、アセトンなど）とを、酸性触媒存在下に縮合して得られるノボラック樹脂；ヒドロキシスチレンの単独重合体や、ヒドロキシスチレンと他のスチレン系単量体との共重合体、ヒドロキシスチレンとアクリル酸又はメタクリル酸あるいはその誘導体

との共重合体などのヒドロキシスチレン系樹脂が挙げられる。

そして、第四と第五の露光に用いる波長は、特に限定されず、KrFエキシマレーザー、ArFエキシマレーザー、F₂エキシマレーザー、EUV（極端紫外光）、VUV（真空紫外光）、電子線、軟X線、X線等の放射線を用いて行うことができるが、特には、F₂エキシマレーザーが好適である。

実施例

以下、本発明の実施例を説明するが、これら実施例は本発明を好適に説明するための例示に過ぎず、なんら本発明を限定するものではない。

- 10 以下の実施例及び比較例において、評価試験1（模擬的浸漬リソグラフィ及び感度測定）の条件は、特に断らない限り、次のようであった。

（1）レジスト塗布膜の形成条件：

基板：8インチシリコンウェーハ；

- 15 レジスト塗布方法：2000rpmで回転する基板上にスピナーを用いて塗布；

レジスト塗布膜のサイズ：上記基板上に同心円状に直径6インチ；

プレバーク条件：110nmのラインアンドスペースが1：1となるような温度に設定

- 20 選択的露光条件：ArFエキシマレーザー（193nm）（露光装置NSR-S302B（ニコン社製、NA（開口数）=0.60，2/3輪帯）を用いて露光

（2）レジスト塗布膜と溶媒との接触条件

基板の回転数：500rpm；

溶媒：水又はフッ素系溶剤；

- 25 溶媒滴下量：1.0L/分；

溶媒滴下時間：2分；

溶媒とレジストとの接触温度：23℃。

(3) レジストのパターン形成条件

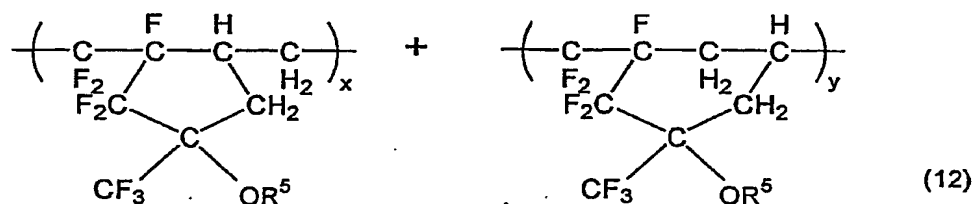
露光後加熱条件：110nmのラインアンドスペースが1：1となるような温度に設定；アルカリ現像条件：23℃にて、2.38質量%テトラメチルアンモニウムヒドロキシド水溶液で60秒現像；

- 5 また、以下の実施例及び比較例において、評価試験3（水晶振動子法による塗膜の膜厚の変化の測定法）の具体的条件は次の様である。直径1インチの水晶基板の片面に金を蒸着し、この基板を金蒸着面を上にして2000rpmで回転させ、金蒸着面上にスピナーによりレジスト組成物を乾燥後の厚さが150nmとなるように塗布し、90℃で90秒乾燥し、基板電極とソケット電極が接触する様にレジストを剥離し、F₂エキシマレーザー（157nm）（露光装置VUVES-4500（リソテックジャパン社製）を用いて露光し又は露光せず、23℃のフッ素系溶剤に浸漬し、この浸漬状態で、発振周波数5MHz（メガヘルツ）水晶振動子法により該塗膜の膜厚変化を測定する。

15 (レジスト膜1)

- 本発明のレジスト組成物の主成分とする共重合ポリマー（A）として、1, 1, 2, 3, 3-ペンタフルオロ-4-トリフルオロメチル-4-ヒドロキシ-1, 6-ヘプタジエン（CF₂=CF CF₂ C（CF₃）（OH）CH₂CH=CH₂）とその水酸基の水素原子がメトキシメチル基で置換されたジエン化合物の環化重合により形成された重合体を用いた。

この重合体の構造式は下記のとおりである。その重量平均分子量は4万であった。メトキシメチル基の導入率は、ヒドロキシル基全体に対し、20%であった。



（式中、R⁵は-CH₂OCH₃または水素原子であり、x、yはそれぞれ50モ

ル%である。)

この共重合ポリマー100重量部に対して、酸発生剤であるトリフェニルスルホニウムノナフルオロブタンスルホネートを2重量部、アミン類であるトリイソプロパノールアミンを0.3重量部を、固形分濃度が10重量%のプロピレングリコールモノメチルエーテルアセテート溶液となるよう溶解させて、均一な溶液として、レジスト組成物を得た。

他方、有機系反射防止膜組成物「AR-19」(商品名、Shipley社製)を、スピナーを用いてシリコンウェーハ上に塗布し、ホットプレート上焼成して乾燥させることにより、膜厚82nmの有機系反射防止膜を形成した。そして、上記で得られたレジスト組成物を、スピナーを用いて上記反射防止膜上に塗布し、ホットプレート上で95℃、90秒間プレバークして、乾燥させることにより、反射防止膜上に膜厚250nmのレジスト膜(以下、レジスト膜1と記す)を形成した。

(レジスト膜2)

前記レジスト膜1を形成したレジスト組成物において、アミン類として、トリイソプロパノールアミンをトリドデシルアミン0.6重量部に替えた以外は、同組成にしてレジスト組成物を調製し、それからレジスト膜(以下、レジスト膜2と記す)を形成した。

(レジスト膜3)

前記レジスト膜1を形成したレジスト組成物において、さらに上記化学式(6)の溶解抑制剤を5重量部加えた以外は、同組成にしてレジスト組成物を調製し、それからレジスト膜を形成した(以下、レジスト膜3と記す)。

(対照例1)

前記各レジスト膜1, 2, 3に対して、通常露光プロセスによりレジストパターンを形成した。

すなわち、マスクパターンを介して、露光装置NSR-S302A(ニコン社製、NA(開口数)=0.60, 2/3輪帯)により、ArFエキシマレーザー

(193 nm) を用いて前記各レジスト膜に選択的に照射した。次に、露光後の各レジスト膜を、100℃、90秒間の条件でPEB処理し、さらに23℃にてアルカリ現像液で60秒間現像した。アルカリ現像液としては2.38質量%テトラメチルアンモニウムヒドロキシド水溶液を用いた。

- 5 このようにして得られた130 nmのラインアンドスペースが1 : 1となる各レジストパターンを走査型電子顕微鏡 (SEM) により観察し、またそのときの感度 (E_{op}) を求めたところ、垂直で矩形性の高い良好な断面形状であり、各膜1, 2, および3のそれぞれの感度 (X₁) は20.5, 13.0, および20.0 mJ/cm²であった。

10 (実施例1)

前記各レジスト膜1, 2, 3に対して、浸漬液として純水を用いた液浸露光プロセスによりレジストパターンを形成した。

すなわち、マスクパターンを介して、露光装置NSR-S302A (ニコン社製、NA (開口数) = 0.60, 2/3輪帯) により、ArFエキシマレーザー

- 15 (193 nm) を用いて前記各レジスト膜に選択的に照射した。そして、模擬的浸漬露光処理として、前記露光後の各レジスト膜を有するシリコンウェーハを回転させながら、23℃にて純水を2分間滴下しつづけた。次に、100℃、90秒間の条件でPEB処理し、さらに、23℃にてアルカリ現像液で60秒間現像した。アルカリ現像液としては、2.38質量%テトラメチルアンモニウムヒドロキシド水溶液を用いた。
- 20 ロキシド水溶液を用いた。

- このようにして得られた130 nmのラインアンドスペースが1 : 1となる各レジストパターンを走査型電子顕微鏡 (SEM) により観察し、また、そのときの各感度 (E_{op}) を求めた。各レジスト膜1, 2, および3に形成された各レジストパターンにおける感度 (X₂) は、21.0, 13.5, および20.5 mJ/cm²であった。これら感度X₂と上記対照例1にて求めた感度X₁とから、浸漬液を純水とした液浸露光プロセスでは、レジスト膜1の感度比は2.4であり、レジスト膜2の感度比は3.8、レジスト膜3の感度比は2.5であつ
- 25

た。また、走査型電子顕微鏡による観察の結果、レジストパターンは、T-トップ形状ではなく、また表面荒れも見られず、良好なものであったが、特に、レジスト膜2から形成されたレジストパターンは、形状安定性に優れたものであった。

(実施例2)

- 5 前記各レジスト膜1, 2, 3に対して、浸漬液としてフッ素化合物溶液（沸点102℃であるパーフルオロ（2-ブチルテトラヒドロフラン））を用いた液浸露光プロセスによりレジストパターンを形成した。

- すなわち、マスクパターンを介して、露光装置NSR-S302A（ニコン社製、NA（開口数）=0.60, 2/3輪帯）により、ArFエキシマレーザー
10（193nm）を用いて前記各レジスト膜に選択的に照射した。そして、模擬的浸漬露光処理として、前記露光後の各レジスト膜を有するシリコンウェーハを回転させながら、23℃にて上記パーフルオロ（2-ブチルテトラヒドロフラン）を2分間滴下しつづけた。次に、レジスト膜を100℃、90秒間の条件でPEB処理し、さらに、23℃にてアルカリ現像液で60秒間現像した。アルカリ現像液としては、2.38質量%テトラメチルアンモニウムヒドロキシド水溶液を
15 用いた。

- このようにして得られた130nmのラインアンドスペースが1:1となる各レジストパターンを走査型電子顕微鏡（SEM）により観察し、また、そのときの各感度（E_{op}）を求めた。各レジスト膜1, 2, および3に形成された各レジストパターンにおける感度（X₂）は、21.0, 13.0, および21.5
20 mJ/cm²であった。これら感度X₂と上記対照例1にて求めた感度X₁とから、浸漬液をフッ素化合物液とした液浸露光プロセスでは、レジスト膜1の感度比は2.4であり、レジスト膜2の感度比は0、レジスト膜3の感度比は7.5であった。また、走査型電子顕微鏡による観察の結果、レジスト膜1および3では、レジストパターンの断面がT字形を呈する、いわゆるT-トップ形状が、
25 実用上問題のない程度であるものの、幾分散見された。それに反して、レジスト膜2のレジストパターンの形状性は良好であった。

(対照例 2)

前記各レジスト膜上に、以下のようにして、保護膜を形成した。

すなわち、各レジスト膜上に、デムナム S-20 (ダイキン工業社製) および
サイトップ (旭硝子社製) (混合重量比=1:5) からなる混合樹脂をパーフル
5 オロトリブチルアミンに溶解させ、樹脂濃度を 2.5 wt% とした保護膜材料を
回転塗布し、90℃にて60秒間加熱し、膜厚 37 nm の保護膜を形成した。

このように、各レジスト膜 1, 2, および 3 の上にそれぞれ保護膜を形成した
こと、露光後、保護膜をパーフルオロ (2-ブチルテトラヒドロフラン) を用い
て除去したこと以外、対照例 1 と同様にして、通常露光プロセスにより、レジス
10 トパターンを形成した。

得られた 130 nm のラインアンドスペースが 1:1 となる各レジストパター
ンを走査型電子顕微鏡 (SEM) により観察し、また、そのときの各感度 (E o
p) を求めた。各レジスト膜 1, 2, および 3 に形成された各レジストパターン
における感度 (X1) は、19.0, 12.0, および 19.0 mJ/cm² で
15 あった。

レジスト膜 1 および 2 では、レジストパターンの膜減りが幾分見られたが、レ
ジスト膜 3 のレジストパターンには膜減りは見られず、形状性は良好であった。

(実施例 3)

前記各レジスト膜上に、以下のようにして、保護膜を形成した。

20 すなわち、各レジスト膜上に、デムナム S-20 (ダイキン工業社製) および
サイトップ (旭硝子社製) (混合重量比=1:5) からなる混合樹脂をパーフル
オロトリブチルアミンに溶解させ、樹脂濃度を 2.5 wt% とした保護膜材料を
回転塗布し、90℃にて60秒間加熱し、膜厚 37 nm の保護膜を形成した。

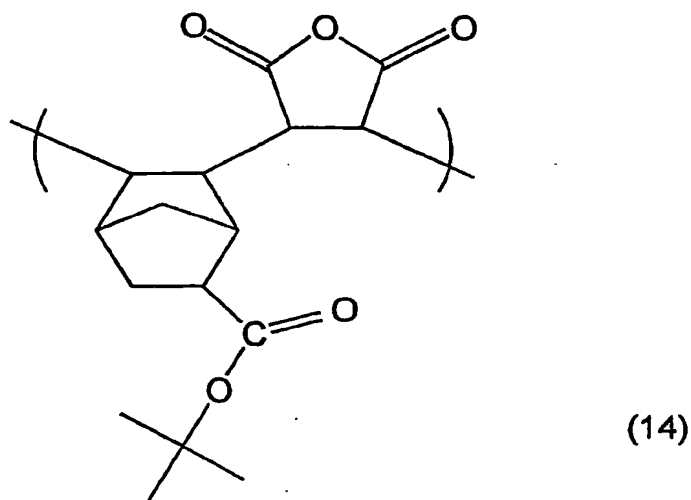
このように、各レジスト膜 1, 2, および 3 の上にそれぞれ保護膜を形成した
25 こと、露光後の純水の滴下工程の後、保護膜をパーフルオロ (2-ブチルテトラ
ヒドロフラン) を用いて除去したこと以外、実施例 1 と同様にして、液浸露光プ
ロセスにより、レジストパターンを形成した。

得られた130nmのラインアンドスペースが1:1となる各レジストパターンを走査型電子顕微鏡（SEM）により観察し、また、そのときの各感度（E_op）を求めた。各レジスト膜1, 2, および3に形成された各レジストパターンにおける感度（X2）は、19.5, 12.5, および19.5mJ/cm²であった。これら感度X2と上記対照例2にて求めた感度X1とから、保護膜を形成するとともに浸漬液を純水とした液浸露光プロセスでは、レジスト膜1の感度比は2.6であり、レジスト膜2の感度比は4.2、レジスト膜3の感度比は2.6であった。また、走査型電子顕微鏡による観察の結果、レジスト膜1および2では、実用上問題のない程度であったが、レジストパターンの膜減りが幾分見られた。これに対して、レジスト膜2のレジストパターンには膜減りは見られず、形状性は良好であった。

（比較例1）

下記の（A）成分、（B）成分、および（D）成分を（C）成分に均一に溶解し、ポジ型レジスト組成物10を調製した。

（A）成分としては、下記化学式（14）に示した構成単位からなる重合体100質量部を用いた。調製した（A）成分の質量平均分子量は10000であった。



かかるポジ型レジスト組成物にあっては、前記（B）成分から発生した酸が作

用すると、(A)成分に含まれている酸解離性溶解抑制基が解離し、これによって(A)成分全体がアルカリ不溶性からアルカリ可溶性に変化する。

そのため、レジストパターンの形成において、基板上に塗布されたポジ型レジスト組成物に対して、マスクパターンを介して選択的に露光すると、露光部のアルカリ可溶性が増大し、アルカリ現像することができる。

(B)成分としては、トリフェニルスルホニウムノナフルオロブタンスルホネート3.5質量部と、(4-メチルフェニル)ジフェニルスルホニウムトリフルオロメタンスルホネート1.0質量部を用いた。

(C)成分としては、プロピレングリコールモノメチルエーテルアセテートと乳酸エチルの混合溶媒1900質量部との混合溶剤(質量比6:4)を用いた。

(D)成分としては、トリエタノールアミン0.3質量部を用いた。

上記のようにして製造したポジ型レジスト組成物10を用いて、まず、有機系反射防止膜組成物「AR-19」(商品名、Shipley社製)を、スピナーを用いてシリコンウェーハ上に塗布し、ホットプレート上で215℃、60秒間焼成して乾燥させることにより、膜厚82nmの有機系反射防止膜を形成した。そして、上記で得られたポジ型レジスト組成物10を、スピナーを用いて反射防止膜上に塗布し、ホットプレート上で115℃、90秒間プレベークして、乾燥させることにより、反射防止膜上に膜厚150nmのレジスト層を形成した。

次に、マスクパターンを介して、露光装置NSR-S302B(ニコン社製、NA(開口数)=0.60, $\sigma=0.75$)により、ArFエキシマレーザー(193nm)を用いて選択的に照射した。そして、模擬的浸漬露光処理として、該露光後のレジスト層を設けたシリコンウェーハを回転させながら、23℃にて純水を5分間滴下しつづけた。

次に115℃、90秒間の条件でPEB処理し、さらに23℃にてアルカリ現像液で60秒間現像した。アルカリ現像液としては2.38質量%テトラメチルアンモニウムヒドロキシド水溶液を用いた。

このようにして形成された130nmのラインアンドスペースが1:1となる

レジストパターンを走査型電子顕微鏡 (SEM) により観察し、またそのときの感度 (Eop) を求めた。そのEopを求めたところ、 9.1 mJ/cm^2 であった。これをX2とする。また、レジストパターンは、T-トップ形状ではなかったが、表面荒れが観察され、不良なものであった。

- 5 一方、本比較例1のレジスト組成物10を用いて、上記模擬的浸漬露光処理を行わず、従来行われている通常露光のリソグラフィ工程、すなわち上記模擬的浸漬露光処理を行わない以外は、同様な方法にてレジストパターンの形成を行ったところ、Eopは 8.4 mJ/cm^2 であった。これをX1とする。

- 次いで、 $[(X2/X1) - 1] \times 100$ の式から、その絶対値を求めたところ、
10 8.3であった。

(比較例2と3)

- 比較例1と同様の組成のレジスト組成物10を用いて、レジスト膜厚を140 nmに変えた以外は、比較例1と同様にして、基板 (シリコウエーハ) の上に上記『AR-19』を82 nmを設け、この上にレジスト層を形成した。そして、
15 評価試験2として、浸漬露光は、ニコン社作成の実験装置を用いて、プリズムと水と193 nmの2本の光束干渉による実験を行った。同様の方法は、前記非特許文献2にも開示されており、実験室レベルで簡易にラインアンドスペースパターンが得られる方法として公知である。本比較例2における浸漬露光においては、
20 レジスト層とプリズム下面との間に浸漬溶媒として、水溶媒層を形成した。なお、露光量は、ラインアンドスペースパターンが安定して得られる露光量を選択した。

一方、比較例3においては、浸漬溶媒である水溶媒を用いず、直接プリズムとレジスト層とを接触させ実験を行った。

現像は比較例1と同様に行なった。

結果を表1に示した。

表1

	比較例2	比較例3
溶媒	純水	なし(空気)
ターゲットの ライン幅(nm)	90.0	90.0
ターゲットの ピッチ(nm)	180.0	180.0
得られたパターン のライン幅(nm)	パターン倒れやT-トップ 形状となり、未解像	85.2
得られたパターン のピッチ(nm)	上記同様未解像	179.9
露光量(mJ/cm ²)	算出不能	3.7

これら比較例2、3及び比較例1の結果より、 $[(X2/X1) - 1] \times 100$ の式からもとまるその絶対値が8.0を超えると液浸露光において、全くレジストパターンが形成されないことが明らかとなった。

- 5 実施例1～3、対照例1、2との結果より、本発明のレジスト組成物を用いて、模擬的浸漬露光処理と通常露光処理を行った場合との感度を比較すると、本発明における絶対値はいずれも8以下であった。すなわち、本発明のレジスト組成物は、水やフッ素系溶媒と接触させても感度劣化が小さく、また解像性、T-トップ形状でもなく、表面荒れもなく、レジストパターン形状にも優れ、イマージョ
- 10 ンリソグラフィーを採用したレジストパターンの形成に適したレジスト組成物であることがわかった。また、保護膜を設けても同様な効果が確認された。

- 一方、比較例1、2及び3の結果より、ジカルボン酸の酸無水物含有構成単位を有する樹脂を用いたレジスト組成物では、模擬的浸漬露光処理と通常露光処理を行なった場合と感度を比較すると、本第1の発明における絶対値は、8.3で
- 15 あり、感度劣化が大きく、また表面荒れが発生し、不良なレジストパターンであり、イマージョンリソグラフィーに不適であることが判明した。

(比較例4)

下記の(A)成分、(B)成分、および(D)成分を(C)成分に均一に溶解

し、ポジ型レジスト組成物 11 を調製した。

(A) 成分としては、ヒドロキシスチレン単位 63 モル%、スチレン単位 24
モル%及び *tert*-ブチルアクリレート単位 13 モル%の構成単位からなる共
重合体 100 質量部を用いた。調製した (A) 成分の質量平均分子量は 1200
5 0 であった。

(B) 成分としては、ビス (*tert*-ブチルフェニルヨードニウムトリフル
オロメタンスルホネート 2.8 質量部と、ジメチルモノフェニルスルホニウムト
リフルオロメタンスルホネート 1.0 質量部を用いた。

(C) 成分としては、乳酸エチル 600 質量部を用いた。

10 (D) 成分としては、トリエタノールアミン 0.26 質量部を用い、(E) 成
分として、フェニルホスホン酸 0.28 質量部を用いた。

上記のようにして製造したポジ型レジスト組成物 11 を用いて、レジストパタ
ーンの形成を行った。

まず、有機系反射防止膜組成物「AR-3」(商品名、Shipley 社製)
15 を、スピナーを用いてシリコンウェーハ上に塗布し、ホットプレート上で 22
0℃、60 秒間焼成して乾燥させることにより、膜厚 62 nm の有機系反射防止
膜を形成した。そして、上記で得られたポジ型レジスト組成物 11 を、スピナー
を用いて反射防止膜上に塗布し、ホットプレート上で 110℃、90 秒間プレ
ベークして、乾燥させることにより、反射防止膜上に膜厚 280 nm のレジスト
20 層を形成した。

次に、マスクパターンを介して、露光装置 NSR-S203B (ニコン社製、
NA (開口数) = 0.60) により、KrF エキシマレーザー (248 nm) を
用いて選択的に照射した。

そして、模擬的浸漬露光処理として、該露光後のレジスト層を設けたシリコン
25 ウェーハを回転させながら、23℃にて純水を 5 分間滴下しつづけた。

次に、110℃、90 秒間の条件で PEB 処理し、さらに 23℃にてアルカリ
現像液で 60 秒間現像した。アルカリ現像液としては 2.38 質量%テトラメチ

ルアンモニウムヒドロキシド水溶液を用いた。

このようにして得られた140nmのラインアンドスペースが1:1となるレジストパターンを走査型電子顕微鏡 (SEM) により観察し、またそのときの感度 (E_{op}) を求めた。

- 5 その結果、 E_{op} は22.0mJ/cm²であった。これをX2とする。また、レジストパターンはT-トップ形状となり、また表面荒れが観察された。

一方、本比較例のレジスト組成物11を用いて、上記模擬的浸漬露光処理を行わず、従来行われている通常露光のリソグラフィー工程、すなわち上記模擬的浸漬露光処理を行わない以外は、同様な方法にてレジストパターンの形成を行

- 10 ったところ、 E_{op} は20.0mJ/cm²であった。これをX1とする。

次いで、 $[(X2/X1) - 1] \times 100$ の式から、その絶対値を求めたところ、10であった。通常露光の感度に対する模擬的浸漬露光処理の感度比を求めたところ (22.0/20.0)、1.1であった。

(比較例5)

- 15 下記の (A) 成分、(B) 成分、および (D) 成分を (C) 成分に均一に溶解し、ポジ型レジスト組成物12を調製した。

- (A) 成分としては、ヒドロキシスチレン単位64モル%、1-エトキシ-1-エチルオキシスチレン単位36モル%構成単位からなる共重合体70質量部と
20 ヒドロキシスチレン単位67モル%、テトラヒドロピラニルオキシスチレン単位33モル%構成単位からなる共重合体30質量部の混合樹脂を用いた。調製した (A) 成分の質量平均分子量はそれぞれ8000であった。

(B) 成分としては、ビス (シクロヘキシルスルホニル) ジアゾメタン4質量部、tert-ブチルフェニルヨードニウムトリフルオロメタンスルホネート1質量部を用いた。

- 25 (C) 成分としては、プロピレングリコールモノメチルエーテルアセテートと乳酸エチルの混合溶媒600質量部との混合溶剤 (質量比6:4) を用いた。

(D) 成分としては、トリイソプロパノールアミン0.52質量部を用い、(

E) 成分として、ドデカン酸0.54質量部を用いた。

上記のようにして製造したポジ型レジスト組成物12を用いて、レジストパターン₅の形成を行った。

まず、有機系反射防止膜組成物「DUV-44」（商品名、プリューワサイエ
5 ンス社製）を、スピナーを用いてシリコンウェーハ上に塗布し、ホットプレー
ト上で225℃、90秒間焼成して乾燥させることにより、膜厚65nmの有機
系反射防止膜を形成した。そして、上記で得られたポジ型レジスト組成物をスピ
ンナーを用いて反射防止膜上に塗布し、ホットプレート上で90℃、90秒間ブ
レベークして、乾燥させることにより、反射防止膜上に膜厚280nmのレジス
10 ト層を形成した。

次に、マスクパターンを介して、露光装置NSR-S203B（ニコン社製、
NA（開口数）=0.60）により、KrFエキシマレーザー（248nm）を用いて選択的に照射した。

そして、模擬的浸漬露光処理として、該露光後のレジスト層を設けたシリコン
15 ウェーハを回転させながら、23℃にて純水を5分間滴下しつづけた。

次に110℃、90秒間の条件でPEB処理し、さらに23℃にてアルカリ現
像液で60秒間現像した。アルカリ現像液としては2.38質量%テトラメチル
アンモニウムヒドロキシド水溶液を用いた。

このようにして得られた140nmのラインアンドスペースが1:1となるレ
20 ジストパターンを走査型電子顕微鏡（SEM）により観察し、またそのときの感
度（E_{op}）を求めた。

その結果、E_{op}は26.3mJ/cm²であった。これをX2とする。また、
レジストパターンはT-トップ形状ではないが、表面荒れが見られた。

一方、本比較例のレジスト組成物12を用いて、上記模擬的浸漬露光処理を行
25 なわず、従来行われている通常露光のリソグラフィ工程、すなわち上記模擬的
浸漬露光処理を行なわない以外は、同様な方法にてレジストパターンの形成を行
ったところ、E_{op}は16.8mJ/cm²であった。これをX1とする。

次いで、 $[(X2/X1) - 1] \times 100$ の式から、その絶対値を求めたところ、56.5であった。通常露光の感度に対する模擬的浸漬露光処理の感度比を求めたところ(26.3/16.8)、1.57であった。

比較例4と5の結果より、ArFエキシマレーザーではなく、KrFエキシマレーザーを用いたレジストパターン形成ではあるが、フェノール性水酸基含有構成単位を有する樹脂を用いたレジスト組成物では、模擬的浸漬露光処理と通常露光と比較してEopを比較すると、本第1の発明における絶対値は10, 56.5であり、感度劣化が大きく、同時にレジストパターンにT-トップ形状や表面荒れが見られ、イマージョンリソグラフィーに全く不適あることが判明した。

10 また、従来技術に挙げた非特許文献1で実験されている『UVI1-HS』は、上記比較例4と5で用いたポジ型レジスト組成物11と12のようにフェノール性水酸基を樹脂中に有する点は共通している。

なお、上記各実施例1～3においては、評価試験1をおこない、水又はフッ素系溶媒を滴下したのみの模擬的浸漬露光処理で実際の液浸露光(イマージョンリソグラフィー)は行っていない。しかし、この評価試験1は、シリコンウェーハを回転させながら、23℃にて純水又はフッ素系溶媒を数分間滴下しつづけており、浸漬状態よりもより過酷な条件としているので、この評価試験1で感度やレジストパターン形状に問題がなければ、イマージョンリソグラフィーを適用したとき、イマージョンリソグラフィーの解像性の向上、広い焦点深度幅という効果を
20 実現できることは明らかである。

(実施例4)

この実施例4は、前述の比較例2と3と同様な本発明において採用の液浸露光特性の評価試験2、すなわち、実際の製造工程をシミュレートした「露光のパターン光をプリズムによる干渉光をもって代用させて、試料を液浸状態に置き、露光させる構成の(2光束干渉露光法)」を用いた評価試験を、液浸露光によるレジストパターン解像性の評価試験として採用した実施例である。

レジスト膜としては、前記レジスト膜2と同様な組成のレジスト組成物を用い、

プレベークを 115°C とし、レジスト膜厚を 150nm へ変えた以外は同様にして形成されたレジスト膜2'を用いた。レジスト膜厚を 250nm から 150nm へ薄くした理由は、目的とする解像度が 65nm であり、 $1:3$ 以上のアスペクト比となると形成されたレジストパターンが倒れやすくなることから、アスペクト比が $1:3$ 以下になるように設定する必要があるためである。このレジスト膜2'に対して、浸漬液としてフッ素化合物溶液（沸点 102°C であるパーフルオロ（2-ブチルテトラヒドロフラン））を用いた2光束干渉液浸露光法によりレジストパターンを形成した。

実際の露光装置としては、「2光束干渉露光法」を実現させる株式会社ニコン製の液浸露光実験装置を用いた。この液浸露光実験装置の最も被露光体（レジスト膜）に近い光学要素であるプリズムと、レジスト膜との狭隘な空間には、前記浸漬液を介在させた。この浸漬液は、前記プリズムにもレジスト膜にも液密接触しており、浸漬液は、プリズムとレジスト膜とに対する濡れ性とその露出表面の表面張力とにより、レジスト膜に対してプリズムを所定の範囲内で変位させても、プリズムとレジスト膜との両方に容易に追従し、露光のための液浸状態が破綻しないように設定されている。

この装置の光源は、前記実施例1で用いた露光装置NSR-S302A（ニコン社製、NA（開口数） $=0.60$ 、 $2/3$ 輪帯）の光源と同じ光源、すなわち、ArFエキシマレーザー（ 193nm ）を用いた。この光源を用いて干渉縞のライン幅が 65nm となる干渉光を、前記レジスト膜に浸漬液を介して照射した。

露光終了後、基板を乾燥させて、レジスト膜2'から浸漬液であるパーフルオロ（2-ブチルテトラヒドロフラン）を完全に除去した。

次に、レジスト膜を 115°C 、90秒間の条件でPEB処理し、さらに、 23°C にてアルカリ現像液で60秒間現像した。アルカリ現像液としては、 2.38 質量%テトラメチルアンモニウムヒドロキシド水溶液を用いた。

このようにして得た基板表面を走査型電子顕微鏡にて観察したところ、 65nm のラインアンドスペースが $1:1$ となるレジストパターンが解像されているこ

とが確認された（ピッチは130nm）。また、このレジスト膜2'に形成されたレジストパターンにおける感度（X2）は、4.0mJ/cm²であった。

（実施例5）

前記実施例4において、浸漬液として純水を用い、レジスト膜厚を135nm
5 へ、プレベークを125℃、90秒間へ変えた以外は、前記実施例4と同様に
して、レジストパターンの形成を行った。

得られた基板表面を走査型電子顕微鏡にて観察したところ、前記実施例4での
結果と同様に、65nmのラインアンドスペースが1:1となるレジストパター
ンが解像されていることが確認された。また、このレジスト膜に形成されたレジ
10 ストパターンにおける感度（X2）は、8.1mJ/cm²であった。

（実施例6）

この実施例6は、レジスト膜上に保護膜を設けたこと以外は実施例4と同様の
レジスト組成物を用いて評価した。

有機系反射防止膜組成物「AR-19」（商品名、Shipley社製）を、
15 スピンナーを用いてシリコンウェーハ上に塗布し、ホットプレート上で215℃、
60秒間焼成して乾燥させることにより、膜厚82nmの有機系反射防止膜を形
成した。スピンナーを用いて反射防止膜上にポジ型レジスト組成物を塗布し、ホ
ットプレート上で95℃、90秒間プレベークして、乾燥させることにより、反
射防止膜上に膜厚130nmのレジスト層を形成した。次に、該レジスト膜上に、
20 デムナムS-10（ダイキン工業社製）およびサイトップ（旭硝子社製）（混合
重量比=1:5）からなる混合樹脂をパーフルオロトリブチルアミンに溶解させ、
樹脂濃度を2.5wt%としたフッ素系保護膜材料を回転塗布し、90℃にて6
0秒間加熱し、膜厚37nmの保護膜を形成した。

そして、評価試験2として、浸漬露光は、ニコン社作成の実験装置を用いて、
25 プリズムと水と193nmの2本の光束干渉による実験（二光束干渉実験）を行
った。同様の方法は、前記非特許文献2にも開示されており、実験室レベルで簡
易にラインアンドスペースパターンが得られる方法として公知である。

実施例6における浸漬露光においては保護膜上面とプリズム下面との間に浸漬溶媒として、水溶媒層を形成した。

なお、露光量は、ラインアンドスペースパターンが安定して得られる露光量を選択した。次に、90℃で90秒間の条件でPEB処理し、保護膜をパーフルオロ（2-ブチルテトラヒドロフラン）を用いて除去した。その後、実施例1と同様に現像処理を行ったところ、65nmのラインアンドスペース（1：1）が得られていることがわかった。また、その際の感度（X2）は4.0mJ/cm²そのパターン形状は矩形性の高いものであった。

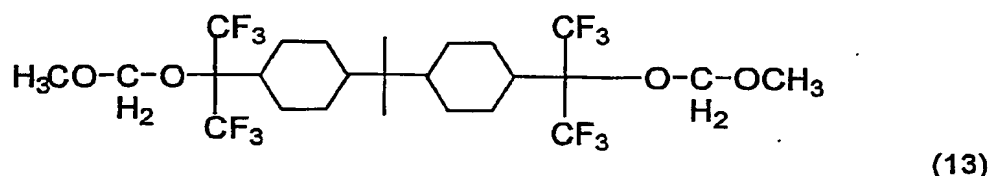
前述のように、本発明の実施例においては、F₂エキシマレーザーではなく、
10 ArFエキシマレーザーを用いて実験を行ってはいいるが、「ArFエキシマレーザーを用いて130nmのラインアンドスペースが1：1に形成される」ことは、本第1の発明における「波長157nmのF₂エキシマレーザー光源を用いた通常露光のリソグラフィ工程により110nmのラインアンドスペースが1対1となるレジストパターン」と言えることは、次のような理由から、当業者において容易に理解されるものである。露光装置における開口数NAを同じと仮定し、
15 目的とする解像性（この場合、ArFで130nm）に0.81（157nm/193nm）を乗じて算出される105nmと実際にあるマスクデザインを考慮するとF₂エキシマレーザーでは110nmとなる。この点は、前記実施例4、5および6において、実際の露光装置をシミュレートした2光束液浸露光実験装置にてライン幅が65nmの干渉縞による65nmのL&Sパターンが解像され
20 ていることから、さらに容易に理解され得る。

このように、本発明における各実施例より、液浸露光プロセスで特にF₂エキシマレーザーを用いたプロセスでターゲットとされている50nm以下のレジストパターンサイズにおいても、良好な矩形形状のレジストパターンを得ることが
25 できることが明らかとなった。

（実施例7：レジストの評価試験1）

レジスト膜1で用いた共重合ポリマー100重量部に対して、酸発生剤である

トリフェニルスルホニウムノナフルオロブタンスルホネートを5重量部、アミン類であるトリイソプロパノールアミンを0.4重量部、有機カルボン酸としてサリチル酸を0.1重量部、溶解抑制剤として下記化学式(13)で表される化合物を5.0重量部を、固形分濃度が8.5重量%のプロピレングリコールモノメチルエーテルアセテート溶液となるよう溶解させて、均一な溶液として、レジスト組成物を得た。



上記のようにして製造したポジ型レジスト組成物を用いて、レジストパターンの形成を行った。まず、有機系反射防止膜組成物「AR-19」(商品名、Shiley社製)をスピナーを用いてシリコンウェハー上に塗布し、ホットプレート上で215℃、60秒間焼成して乾燥させることにより、膜厚82nmの有機系反射防止膜を形成した。そして、この反射防止膜上に、上記ポジ型レジスト組成物をスピナーを用いて塗布し、ホットプレート上で90℃、90秒間プレベークして、乾燥させることにより、反射防止膜上に膜厚150nmのレジスト膜を形成した。

一方、パーフルオロオクチルスルホン酸(C₈F₁₇SO₃H)であるEF-101(トーケムプロダクツ(株)製)の20重量%水溶液500gとモノエタノールアミンの20重量%水溶液80gを混合した。その混合溶液25gを10重量%ポリビニルピロリドン水溶液20gに添加し、得られた水溶液に純水を加えて全体を200gとして液浸露光プロセス用レジスト保護膜形成用材料を調製した。なお、このレジスト保護膜形成用材料のpHは2.7であった。

上記レジスト膜上に、上記レジスト保護膜形成材料を塗布し、振り切り乾燥を行うことで、膜厚44nmのレジスト保護膜を形成した。

次に、マスクパターンを介して、露光装置NSR-S302B(ニコン社製、NA(開口数)=0.60、2/3輪帯)により、ArFエキシマレーザー(波

長 193 nm) を用いて、選択的に照射 (露光) したのち、120℃、90 秒間の条件で PEB 処理した。

次に、液浸露光処理として、該露光後のレジスト膜を設けたシリコンウェーハを回転させながら、レジスト膜上に 23℃にてフッ素系液体であるパーフルオロ (2-ブチルーテトラヒドロフラン) を 1 分間滴下し続けた。この部分の工程は、
5 実際の製造プロセスでは、完全浸漬状態にて露光する工程であるが、先の液浸露光法に対する分析に基づいて、光学系における露光自体は完全に行われることは理論的にも保証されるので、先にレジスト膜を露光しておき、浸漬液のレジスト膜への影響のみを評価できるように、露光後に屈折率液体 (浸漬液) であるフッ素系液体をレジスト膜に負荷させるという簡略的な構成としている。
10

その後、さらに 23℃にてアルカリ現像液で 60 秒間現像した。アルカリ現像液としては、2.38 質量%テトラメチルアンモニウムヒドロキシド水溶液を用いた。

得られた 130 nm のラインアンドスペースが 1 : 1 となるレジストパターン
15 を走査型電子顕微鏡 (SEM) により観察したところ、このパターンプロファイルは良好なものであり、ゆらぎ等は全く観察されなかった。また、露光感度は 18.54 mJ/cm² (液浸露光処理における感度) であり、通常のドライプロセスにおける感度に対する変化量は 0.05% でフッ素系液体を滴下しない場合と殆ど差がなかった。また、露光余裕度 (EL margin) は 6.09% で
20 あった。これにより、パーフルオロ (2-ブチルーテトラヒドロフラン) からなるフッ素系溶媒は液浸プロセスにおいて、レジスト膜に何ら悪影響を及ぼさないとと言える。

(実施例 8 : レジストの評価試験 1)

実施例 7 において、液浸露光処理として、フッ素系液体であるパーフルオロ (2-ブチルーテトラヒドロフラン) をパーフルオロトリプロピルアミンに変えた
25 以外は同様にして、レジストパターンを形成した。

得られた 130 nm のラインアンドスペースが 1 : 1 となるレジストパターン

を走査型電子顕微鏡 (SEM) により観察したところ、このパターンプロファイルは良好なものであり、ゆらぎ等は全く観察されなかった。また、露光感度は 19.03 mJ/cm^2 (液浸露光処理における感度) であり、通常のドライプロセスにおける感度に対する変化量 2.58% でフッ素系液体を滴下した場合と差が小さかった。また、露光余裕度 (EL margin) は 5.96% であった。これにより、パーフルオロトリプロピルアミンからなるフッ素系溶媒は液浸プロセスにおいて、レジスト膜に悪影響を及ぼさないと言える。

(実施例 9 : レジストの評価試験 3)

レジスト膜 2 で用いた共重合ポリマー 100 重量部に対して、酸発生剤であるトリフェニルスルホニウムノナフルオロブタンスルホネートを 2 重量部、アミン類であるトリドデシルアミンを 0.6 重量部を、固形分濃度が 8.5% のプロピレングリコールモノメチルエーテルアセテート溶液となるよう溶解させて、均一な溶液として、レジスト組成物を得た。

上記レジスト組成物をシリコンウェーハ上に回転塗布し 90°C で 90 秒間加熱し膜厚 150 nm のレジスト塗膜を設けた。これを未露光塗膜という。

他方、上記レジスト塗膜に対して密着露光装置 VUVES-4500 (リソテックジャパン社製) により、 F_2 エキシマレーザー (157 nm) を目視で確認できる大面積 (約 10 mm^2) 領域を露光した。なお露光量は 40 mJ/cm^2 であった。次に 120°C 、90 秒間の条件で PEB 処理した。これを露光塗膜という。

次いで、上記未露光塗膜と露光後塗膜をパーフルオロトリプロピルアミンに浸漬し、浸漬した状態で水晶天秤 (Quartz Crystal Microbalance、以下 QCM と言う) を用いた膜厚測定器であるリソテックジャパン社製「RDA-QZ3」により、最大測定時間を 300 秒間とし両塗膜の膜厚の変化を測定した。

なお、クォーツ基板の周波数変動を測定し、得られたデータは、付属の解析ソフトにて処理を行い、浸漬時間に対する膜厚値のグラフとした。本実施例におけるこのグラフを図 1 に示した。

なお、試料における、露光・未露光での膜厚変動の違いを明らかにするため、グラフは浸漬時間 0 秒を基準とし、そのときの膜厚値からの差分で表記し、再度グラフにプロットした。つまり、初期膜厚より薄くなれば負の値を、厚くなれば正の値を示すことになる。膜厚変動値の正の方向で示した最大値および負の方向で示した最大値を各試料ごとに求めた。正あるいは負への挙動がなかった場合は、その値を 0 nm とした。

測定開始から 10 秒間以内の最大の膜厚増加量は未露光塗膜において 1.26 nm であり、露光後塗膜において 1.92 nm であった。10 秒間以内の最大の膜厚減少量は、未露光塗膜で 0 nm、露光後塗膜で 0.49 nm であった。

10 (実施例 10 : レジストの評価試験 2)

上記化学式 (12) のフッ素ポリマー 100 質量部、酸発生剤としてトリフェニルスルホニウムノナフルオロブタンスルホネートを 2.0 重量部、アミン類であるトリドデシルアミンを 0.6 重量部を、固形分濃度が 8.5 重量%のプロピレングリコールモノメチルエーテルアセテート溶液となるよう溶解させて、均一な溶液として、レジスト組成物を得た。

上記のようにして製造したポジ型レジスト組成物を用いて、レジストパターンの形成を行った。まず、有機系反射防止膜組成物「AR-19」（商品名、シプレー社製）を、スピナーを用いてシリコンウェーハ上に塗布し、ホットプレート上で 215℃、60 秒間焼成して乾燥させることにより、膜厚 82 nm の有機系反射防止膜を形成した。そして、上記で得られたポジ型レジスト組成物をスピナーを用いて反射防止膜上に塗布し、ホットプレート上で 95℃、90 秒間ブレークして、乾燥させることにより、反射防止膜上に膜厚 102 nm のレジスト層を形成した。次に、該レジスト膜上に、デムナム S-10（ダイキン工業社製）およびサイトップ（旭硝子社製）（混合重量比＝1：5）からなる混合樹脂をパーフルオロトリブチルアミンに溶解させ、樹脂濃度を 2.5 wt% としたフッ素系保護膜材料を回転塗布し、95℃にて 60 秒間加熱し、膜厚 30 nm の保護膜を形成した。

そして、評価試験2として、浸漬露光は、ニコン社作成の実験装置を用いて、プリズムと水と193nmの2本の光束干渉による実験（二光束干渉実験）を行った。同様の方法は、前記非特許文献2にも開示されており、実験室レベルで簡単にラインアンドスペースパターンが得られる方法として公知である。

- 5 本実施例における浸漬露光においては保護膜上面とプリズム下面との間に浸漬溶媒として、水溶媒層を形成した。

なお、露光量は、ラインアンドスペースパターンが安定して得られる露光量を選択した。次に、115℃で90秒間の条件でPEB処理し、保護膜をパーフルオロ（2-ブチルテトラヒドロフラン）を用いて除去した。その後、さらに23
10 ℃にて2.38質量%テトラメチルアンモニウムヒドロキシド水溶液で60秒間現像処理を行ったところ、65nmのライアンドスペース（1：1）が得られていることがわかった。また、その際の感度（X2）は2.8mJ/cm²そのパターン形状は矩形性の高いものであった。

（実施例11：レジストの評価試験2）

- 15 レジスト膜上に保護膜を設けず、また浸漬溶媒としてパーフルオロトリプロピルアミンを用いたこと以外は実施例10と同様な方法でレジストパターンを形成した。その結果、65nmのライアンドスペース（1：1）が得られていることがわかった。また、その際の感度は11.3mJ/cm²そのパターン形状は若干T-TOP形状であったが、良好なものであった。

- 20 （実施例12：レジストの評価試験2）

レジスト膜上に保護膜を設けなかったこと以外は実施例10と同様な方法でレジストパターンを形成した。その結果、65nmのライアンドスペース（1：1）が得られていることがわかった。また、その際の感度は2.8mJ/cm²そのパターン形状は若干T-TOP形状であった、良好なものであった。

- 25 （実施例13：レジストの評価試験2）

実施例10と同様なレジスト組成物を用いてパターン形成を行った。

まず、有機系反射防止膜組成物「AR19」（商品名、シプレー社製）を、ス

ピンナーを用いてシリコンウェーハ上に塗布し、ホットプレート上で215℃、60秒間焼成して乾燥させることにより、膜厚82nmの有機系反射防止膜を形成した。そして、上記で得られたポジ型レジスト組成物をピンナーを用いて反射防止膜上に塗布し、ホットプレート上で95℃、90秒間プレバークして、乾燥させることにより、反射防止膜上に膜厚102nmのレジスト層を形成した。

5 一方、パーフルオロオクチルスルホン酸 ($C_8F_{17}SO_3H$) であるEF-101 (トーケムプロダクツ (株) 製) の20重量%水溶液500gとモノエタノールアミンの20重量%水溶液80gを混合した。その混合溶液25gを10重量%ポリビニルピロリドン水溶液20gに添加し、得られた水溶液に純水を加えて全体を200gとして液浸露光プロセス用レジスト保護膜形成用材料を調製した。

10 なお、このレジスト保護膜形成用材料のpHは2.7であった。前記レジスト膜上に、前記レジスト保護膜形成用材料を塗布し、95℃にて60秒間加熱乾燥し、膜厚35nmのレジスト保護膜を形成した。

そして、評価試験2として、浸漬露光は、ニコン社作成の実験装置を用いて、プリズムとフッ素系溶剤であるパーフルオロトリプロピルアミンと193nmの2本の光束干渉による実験 (二光束干渉実験) を行った。同様の方法は、前記非特許文献2にも開示されており、実験室レベルで簡易にラインアンドスペースパターンが得られる方法として公知である。

15

浸漬露光においては保護膜上面とプリズム下面との間に浸漬溶媒として、前記フッ素溶媒層を形成した。

20

なお、露光量は、ラインアンドスペースパターンが安定して得られる露光量を選択した。次に、115℃で90秒間の条件でPEB処理し、その後、実施例10と同様に現像処理を行ったところ、90nmのラインアンドスペース (1:1) が得られていることがわかった。なお、保護膜は水溶性であるため現像と同時に除去された。また、その際の感度は10.4mJ/cm²そのパターン形状は矩形性の高いものであった。

25

(実施例14: レジストの評価試験2)

レジスト膜厚を125 nmに変更したこと以外は実施例13と同様な方法でレジストパターンを形成した。その結果、65 nmのライアンドスペース（1：1）が得られていることがわかった。また、その際の感度は7.3 mJ/cm²そのパターン形状は矩形性の高いものであった。

5 (実施例15：レジストの評価試験3)

実施例9において、パーフルオロトリプロピルアミンをパーフルオロ（2-ブチルテトラヒドロフラン）に変更したこと以外は同様にして、浸漬した状態で水晶天秤（Quartz Crystal Microbalance、以下QCMと言う）を用いた膜厚測定器であるリソテックジャパン社製「RDA-QZ3」により、最大測定時間を3
10 00秒間とし両塗膜の膜厚の変化を測定したところ、測定開始から10秒間以内の最大の膜厚増加量は未露光塗膜において1.62 nmであり、露光後塗膜において2.76 nmであった。10秒間以内の最大の膜厚減少量は、未露光塗膜で0 nm、露光後塗膜で0 nmであった（図2）。

(実施例16：液浸密着露光)

15 上記化学式(12)のフッ素ポリマー100重量部に対して、酸発生剤であるトリフェニルスルホニウムノナフルオロブタンスルホネート5重量部、有機カルボン酸としてサリチル酸0.1重量部を、固形分濃度が7重量%のプロピレングリコールモノメチルエーテルアセテート（PGMEA）溶液となるよう溶解させて、均一な溶液として、レジスト組成物を得た。

20 他方、有機系反射防止膜組成物「AR-19」（商品名、Shipley社製）を、スピナーを用いてシリコンウェーハ上に塗布し、ホットプレート上で215℃、60秒間焼成して乾燥させることにより、膜厚82 nmの有機系反射防止膜を形成した。そして、上記で得られたレジスト組成物を、スピナーを用いて上記反射防止膜上に塗布し、ホットプレート上で90℃、90秒間プレバーク
25 して、乾燥させることにより、反射防止膜上に膜厚120 nmのレジスト膜を形成した。

前記レジスト膜に対して、浸漬液としてフッ素化合物溶液（沸点130℃であ

るパーフルオロトリプロピルアミン)を用いた密着液浸露光プロセスによりレジストパターンを形成した。

すなわち、前記浸漬液に密着させたマスクパターン(440nm)を介して、露光装置VUVES4500(リソテックジャパン株式会社製)により、F₂エキシマレーザー(157nm)光を前記レジスト膜に選択的に照射した。次に、
5 レジスト膜を110℃、90秒間の条件でPEB処理し、さらに、22℃にてアルカリ現像液で60秒間現像した。アルカリ現像液としては、2.38質量%テトラメチルアンモニウムヒドロキシド水溶液を用いた。

このようにして214nmのレジストパターンが得られた。このレジストパターンを走査型電子顕微鏡(SEM)により観察したところ、レジストへの損傷は
10 観察されず、前記レジスト組成物が密着液浸露光プロセスに実際に使用できることが確認できた。

産業上の利用可能性

15 以上のように、本発明にかかる液浸露光プロセス用レジスト組成物は、形状安定性に優れた超微細パターンの製造に有用であり、特に液浸露光プロセスにおいて157nm波長のF₂エキシマレーザー光を光源として用いたパターンの製造に適している。また、本発明にかかるレジストパターン形成方法は、この液浸露光プロセス用レジスト組成物を用いた形状安定性に優れた超微細パターンの製造
20 に有用である。

参考文献

非特許文献1: Journal of Vacuum Science & Technology B (ジャーナルオブバキュームサイエンステクノロジー)
25 (J. Vac. Sci. Technol. B) ((発行国) アメリカ)、1999年、第17巻、6号、3306-3309頁

非特許文献2: Journal of Vacuum Science & T

technology B (ジャーナルオブバキュームサイエンステクノロジー)
(J. Vac. Sci. Technol. B) ((発行国) アメリカ)、2001年、第19巻、6号、2353-2356頁

- 5 非特許文献3: Proceedings of SPIE Vol. 4691 (プロシーディングスオブエスピーアイ) ((発行国) アメリカ) 2002年、第4691巻、459-465頁

非特許文献4: S. Kodama et al., "Synthesis of Novel Fluoropolymer for 157nm Photoresists by Cyclo-polymerization" Proceedings of SPIE, Vol. 4690, (2002) pp76-83

- 10 特許文献1: 国際公開第WO 00/67072号パンフレット
特許文献2: 特開2003-2925号公報
特許文献3: 国際公開第WO 02/65212号パンフレット
特許文献4: 国際公開第WO 02/64648号パンフレット

請 求 の 範 囲

1. 液体を介してレジスト膜を露光する液浸露光プロセスに用いる液浸露光プロセス用レジスト組成物であって、
 - 5 該レジスト組成物を用いて形成した塗膜を露光後又は未露光のままフッ素系の液体に浸漬し、次いで該浸漬状態で水晶振動子法により該塗膜の膜厚の変化を測定したとき、露光後塗膜と未露光塗膜の両方において、測定開始から10秒間以内の最大の膜厚増加量が3.0nm以下であることを特徴とする液浸露光プロセス用レジスト組成物。
- 10 2. 液体を介してレジスト膜を露光する液浸露光プロセスに用いる液浸露光プロセス用レジスト組成物であって、

波長157nmの光源を用いた通常露光のリソグラフィー工程により110nmのラインアンドスペースが1対1となるレジストパターンを形成したときの感

- 15 度をX1とするとともに、前記液浸露光プロセスに同じく157nmの光源を用いることにより110nmのラインアンドスペースが1対1となるレジストパターンを形成したときの感度をX2としたとき、 $[(X2/X1) - 1] \times 100$ の絶対値が8.0以下であることを特徴とする液浸露光プロセス用レジスト組成物。
- 20 3. 液浸露光プロセスが、リソグラフィー露光光がレジスト膜に到達するまでの経路の少なくとも前記レジスト膜上に、空気よりも屈折率が高い所定厚さの液体を介在させた状態で、前記レジスト膜を露光するプロセスであることを特徴とする請求項1または2に記載の液浸露光プロセス用レジスト組成物。
- 25 4. 液体を介してレジスト膜を露光する液浸露光プロセスに用いる液浸露光プロセス用レジスト組成物であって、

(A) (i)フッ素原子またはフッ素化アルキル基および(ii)アルコール性水酸

基を共に有する脂肪族環式基を含むアルカリ可溶性の構成単位 (a 1) を含んでなる、酸の作用によりアルカリ可溶性が変化する重合体、および (B) 光照射により酸を発生する酸発生剤を含有していることを特徴とする液浸露光プロセス用レジスト組成物。

5

5. 前記構成単位 (a 1) は、アルコール性水酸基含有アルキルオキシ基、アルコール性水酸基含有アルキルオキシアルキル基またはアルコール性水酸基含有アルキル基が脂肪族環式基に結合した構成単位であり、該アルキルオキシ基、該アルキルオキシアルキル基または該アルキル基はそれらの水素原子の一部または全部がフッ素原子で置換されていることを特徴とする請求項 4 に記載の液浸露光プロセス用レジスト組成物。

10

6. 前記脂肪族環式基が多環式炭化水素基であることを特徴とする請求項 5 に記載の液浸露光プロセス用レジスト組成物。

15

7. 前記多環式炭化水素基がノルボルナンから誘導される基であることを特徴とする請求項 6 に記載の液浸露光プロセス用レジスト組成物。

20

8. 前記ノルボルナンから誘導される基がノルボルネン環であり、前記アルコール性水酸基含有アルキルオキシ基又はアルコール性水酸基含有アルキルオキシアルキル基は、それらのアルキルオキシ部の水素原子の一部がフッ素原子で置換されており、アルコール性水酸基含有アルキル基は、そのアルキル基の水素原子の一部がフッ素原子で置換されており、前記ノルボルネン環の 2 重結合が開裂して前記構成単位 (a 1) を形成していることを特徴とする請求項 7 に記載の液浸露光プロセス用レジスト組成物。

25

9. 前記重合体 (A) がさらに酸解離性溶解抑制基を有する (メタ) アクリル

エステルから誘導される構成単位 (a 2) を含んでいることを特徴とする請求項 4 に記載の液浸露光プロセス用レジスト組成物。

10. 前記重合体 (A) がさらに重合体の透明性を向上させるフッ素化アルキレン構成単位 (a 3) を含んでいることを特徴とする請求項 9 に記載の液浸露光プロセス用レジスト組成物。

11. 前記酸解離性溶解抑制基が第 3 級アルキル基であることを特徴とする請求項 9 に記載の液浸露光プロセス用レジスト組成物。

10

12. 前記構成単位 (a 3) がテトラフルオロエチレンから誘導される単位であることを特徴とする請求項 10 に記載の液浸露光プロセス用レジスト組成物。

15

13. 前記構成単位 (a 1) において、前記 (i) フッ素原子またはフッ素化アルキル基および (ii) アルコール性水酸基は脂肪族環式上にそれぞれ結合し、該環式基が主鎖を構成していることを特徴とする請求項 4 に記載の液浸露光プロセス用レジスト組成物。

20

14. 前記構成単位 (a 1) が、水酸基とフッ素原子を有するジエン化合物の環化重合により形成される単位であることを特徴とする請求項 13 に記載の液浸露光プロセス用レジスト組成物。

15. 前記ジエン化合物がヘプタジエンであることを特徴とする請求項 14 に記載の液浸露光プロセス用レジスト組成物。

25

16. 前記ヘプタジエンが 1, 1, 2, 3, 3-ペンタフルオロ-4-トリフルオロメチル-4-ヒドロキシ-1, 6-ヘプタジエン ($\text{CF}_2=\text{CFCF}_2\text{C}(\text{CF}_3)\text{CH}_2\text{OH}$)

CF_3) $(\text{OH}) \text{CH}_2\text{CH}=\text{CH}_2$)であることを特徴とする請求項15に記載の液浸露光プロセス用レジスト組成物。

17. 前記重合体(A)が、前記構成単位(a1)のアルコール性水酸基の水素原子が酸解離性溶解抑制基で置換された構成単位(a4)をさらに含んでいることを特徴とする請求項13に記載の液浸露光プロセス用レジスト組成物。

18. 前記酸解離性溶解抑制基が鎖状、分岐状または環状の炭素数1～15のアルキルオキシメチル基であることを特徴とする請求項17に記載の液浸露光プロセス用レジスト組成物。

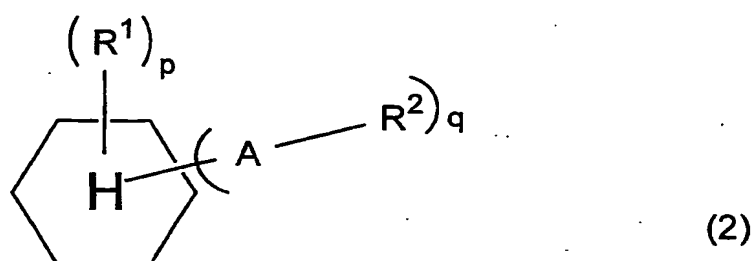
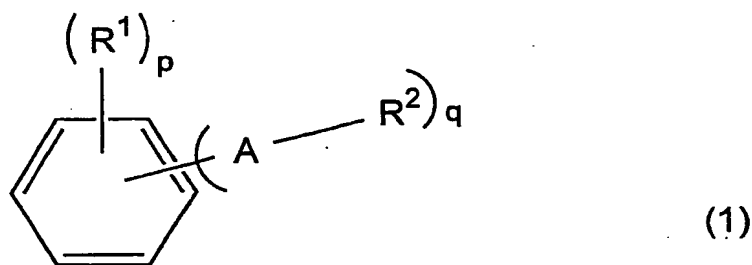
19. 前記(A)及び(B)成分に加えて、(C)含窒素化合物を含有していることを特徴とする請求項4に記載の液浸露光プロセス用レジスト組成物。

20. 前記(C)含窒素化合物がアミンであることを特徴とする請求項19に記載の液浸露光プロセス用レジスト組成物。

21. 前記アミンが炭素数7以上15以下の第3級アルキルアミンであることを特徴とする請求項20に記載の液浸露光プロセス用レジスト組成物。

22. さらに、(C')フッ素原子を有する溶解抑止剤を含有していることを特徴とする請求項4に記載の液浸露光プロセス用レジスト組成物。

23. 前記フッ素原子を有する溶解抑止剤(C')が下記一般式(1)または(2) :



(R¹は水素原子、アルキル基、アルコキシル基、フッ素原子であり、R²は酸解
 離性溶解抑制基、Aは—C (C_nF_{2n+1}) (C_nF_{2m+1}) —O—CO—O—、—C (C_nF_{2n+1}) (C_nF_{2m+1}) —O—、または—O—CO—O—で表される2価の有機基で
 5 あり、n、m、pおよびqはそれぞれ独立して1-4の整数である。但し、Aが
 —O—CO—O—のときは、R¹において少なくとも1つはフッ素原子で置換さ
 れている。)

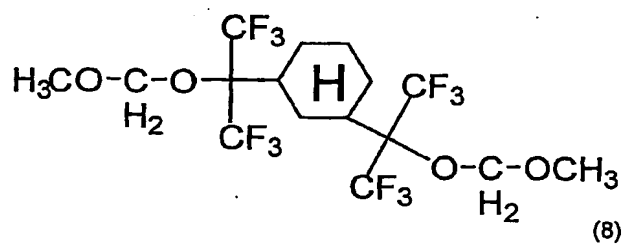
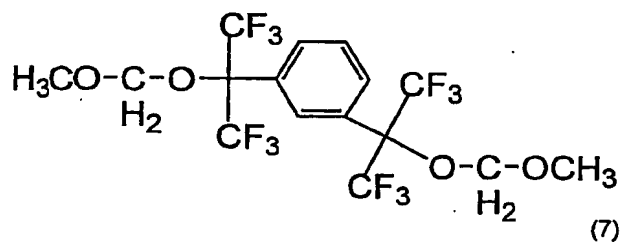
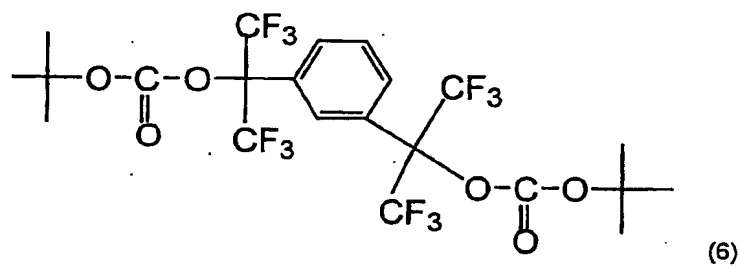
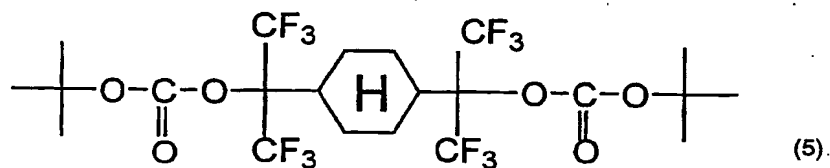
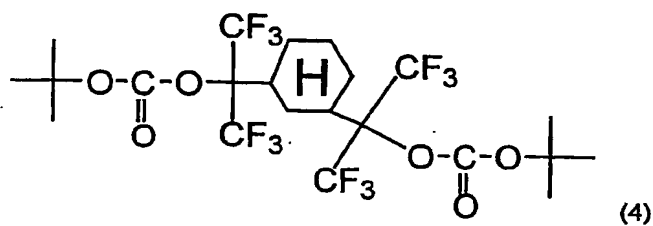
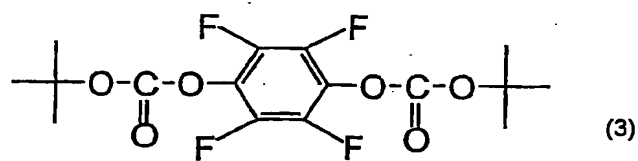
で表される化合物であることを特徴とする請求項22に記載の液浸露光プロセス
 10 用レジスト組成物。

24. 前記R²が、鎖状、分岐状または環状の炭素数1~15のアルキルオキ
 シメチル基または第3級アルキル基であることを特徴とする請求項23記載の液
 浸露光プロセス用レジスト組成物。

15

25. 前記一般式(1)または(2)で表される化合物は、以下の化学式(3)
)~(8) :

64



で示される化合物から選ばれる少なくとも一種であることを特徴とする請求項 2
3に記載の液浸露光プロセス用レジスト組成物。

26. 前記溶解抑止剤（C'）の添加量が、主成分ポリマー（A）100重量部に対して、2～30重量部であることを特徴とする請求項22に記載の液浸露光プロセス用レジスト組成物。

5

27. 前記液体が純水もしくは脱イオン水からなる水であることを特徴とする請求項2又は4に記載の液浸露光プロセス用レジスト組成物。

10

28. 前記液体がフッ素系の液体であることを特徴とする請求項2又は4に記載の液浸露光プロセス用レジスト組成物。

29. 液浸露光プロセスを用いるレジストパターン形成方法であって、
基板上に少なくとも、前記請求項1、2及び4のいずれか1つに記載のレジスト組成物を用いてレジスト膜を形成し、
前記レジスト膜上に液体を直接配置し、
前記液体を介して選択的に前記レジスト膜を露光し、露光後加熱処理を行い、
次いでレジスト膜を現像し、
レジストパターンを形成することを含むレジストパターン形成方法。

20

30. 前記液浸露光プロセスが、リソグラフィー露光光がレジスト膜に到達するまでの経路の少なくとも前記レジスト膜上に、空気より屈折率が高い所定厚さの液体を介在させた状態で、前記レジスト膜を露光するプロセスであることを特徴とする請求項29に記載のレジストパターン形成方法。

25

31. 前記液体が純水もしくは脱イオン水からなる水であることを特徴とする請求項29に記載のレジストパターン形成方法。

32. 前記液体がフッ素系の液体であることを特徴とする請求項29に記載のレジストパターン形成方法。

33. 液浸露光プロセスを用いるレジストパターン形成方法であって、
5 基板上に少なくとも、前記請求項1、2及び4のいずれか1つに記載のレジスト組成物を用いてレジスト膜を形成し、
前記レジスト膜上に保護膜を設け、
該保護膜の上に液体を直接配置し、
前記液体と保護膜を介して選択的に前記レジスト膜を露光し、
10 露光後加熱処理を行い、
次いで、レジスト膜を現像し、レジストパターンを形成することを含むレジストパターン形成方法。

34. 前記液浸露光プロセスが、リソグラフィー露光光がレジスト膜に到達するまでの経路の少なくとも前記保護膜上に、空気より屈折率が高い所定厚さの液体を介在させた状態で、前記レジスト膜を露光するプロセスであることを特徴とする請求項33に記載のレジストパターン形成方法。

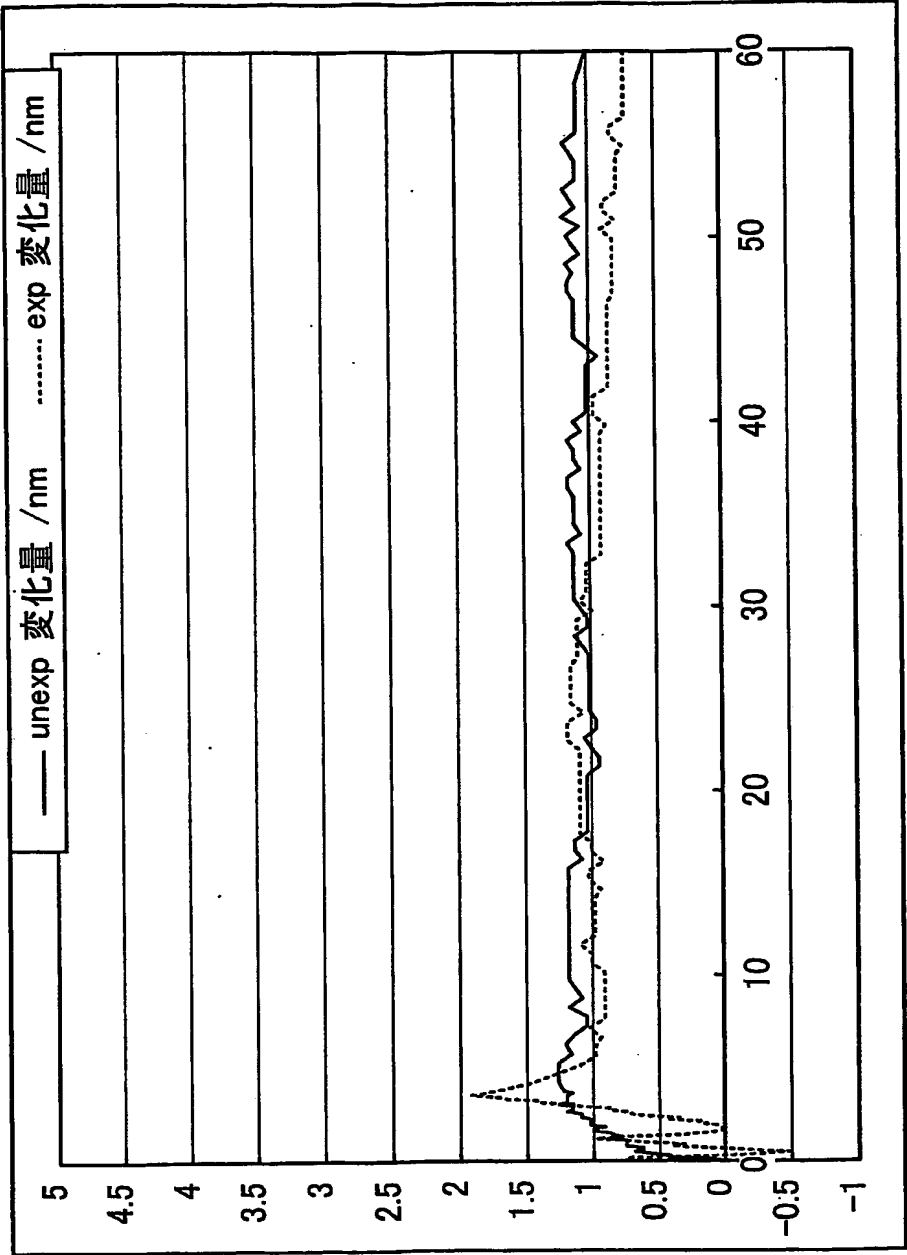
35. 前記液体が純水もしくは脱イオン水からなる水であることを特徴とする請求項33に記載のレジストパターン形成方法。
20

36. 前記液体がフッ素系の液体であることを特徴とする請求項33に記載のレジストパターン形成方法。

第1図

Resist: ポジ型レジスト組成物F1
Solvent: パーフルオロトリプロピルアミン

Unexposed Exposed	最大変動値(10s間)	正(nm)	負(nm)
	最大変動値(10s間)	1.26 1.92	0.00 -0.49

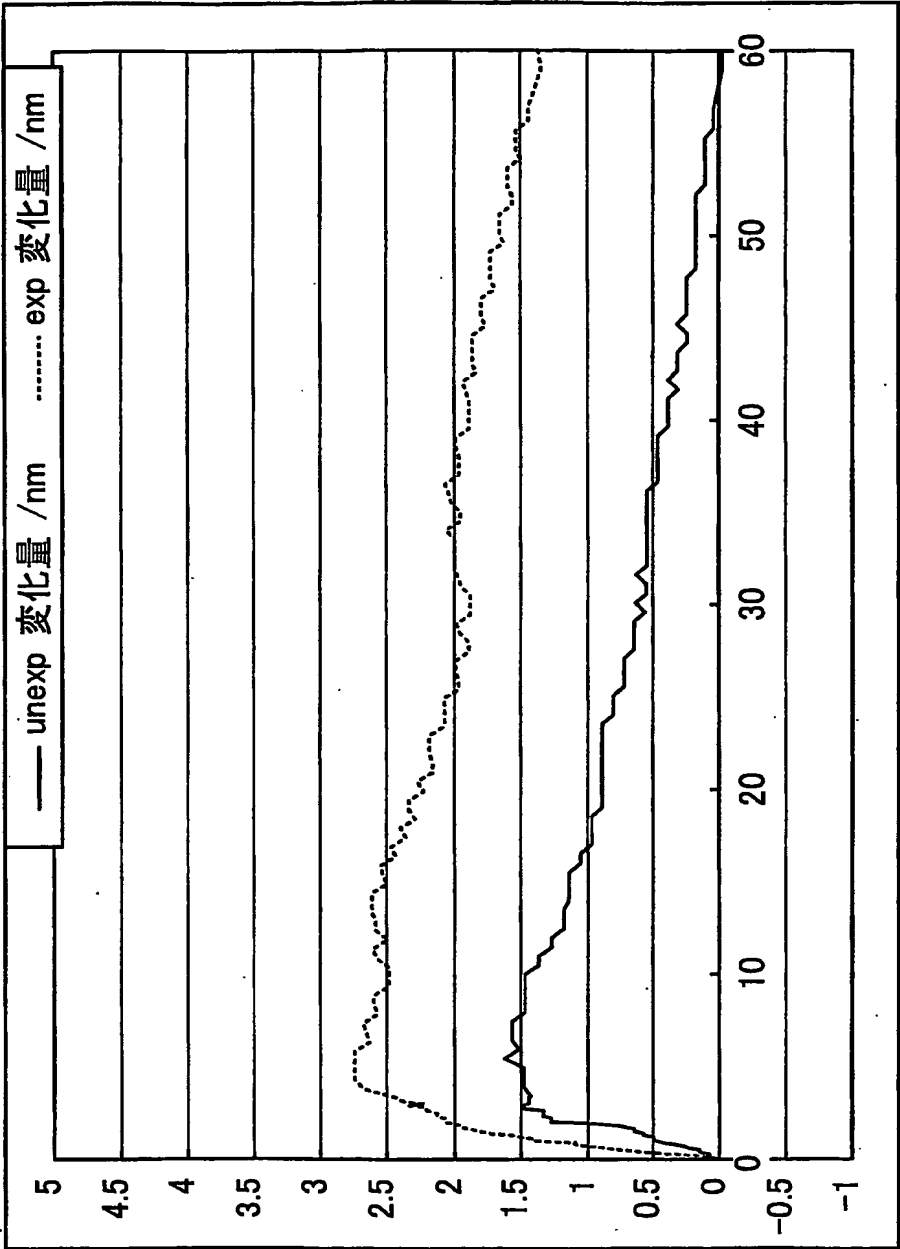


第2図

Resist: ポジ型レジスト組成物F1

Solvent: パーフルオロ(2-ブチル-テトラヒドロフラン)

Unexposed	最大変動値(10s間)	正(nm)	負(nm)
Exposed	最大変動値(10s間)	1.26	0.00
		1.92	-0.49



INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2004/004022

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER
Int.Cl⁷ G03F7/039, 7/038, 7/004

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)
Int.Cl⁷ G03F7/004-7/18

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched
Jitsuyo Shinan Koho 1922-1996 Jitsuyo Shinan Toroku Koho 1996-2004
Kokai Jitsuyo Shinan Koho 1971-2004 Toroku Jitsuyo Shinan Koho 1994-2004

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X Y A	JP 2002-234916 A (Shin-Etsu Chemical Co., Ltd., Matsushita Electric Industrial Co., Ltd., Central Glass Co., Ltd.), 23 August, 2002 (23.08.02), Full text & US 2002/161148 A1	1-9, 11, 13, 19-22, 26-28 10, 12, 29-36 14-18, 23-25
X Y A	JP 2002-145962 A (Shin-Etsu Chemical Co., Ltd., Matsushita Electric Industrial Co., Ltd., Central Glass Co., Ltd.), 22 May, 2002 (22.05.02), Full text (Family: none)	1-9, 11, 19-22, 26-28 10, 12, 29-36 13-18, 23-25

☒ Further documents are listed in the continuation of Box C.

☐ See patent family annex.

* Special categories of cited documents:

"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance

"E" earlier application or patent but published on or after the international filing date

"L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)

"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means

"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention

"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone

"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art

"&" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search
26 May, 2004 (26.05.04)

Date of mailing of the international search report
22 June, 2004 (22.06.04)

Name and mailing address of the ISA/
Japanese Patent Office

Authorized officer

Facsimile No.

Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2004/004022

C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	JP 2002-338634 A (Samsung Electronics Co., Ltd.), 27 November, 2002 (27.11.02),	1-8, 19-21, 27, 28
Y	Full text	22, 26, 29-36
A	& US 2002/177067 A1	9-18, 23-25
X	JP 2002-268226 A (Shin-Etsu Chemical Co., Ltd., Matsushita Electric Industrial Co., Ltd., Central Glass Co., Ltd.);	1-4, 19-22, 26-28
Y	18 September, 2002 (18.09.02),	29-36
A	Full text; all drawings (Family: none)	5-18, 23-25
Y	JP 2002-543469 A (E.I. Du Pont De Nemours & Co.),	10, 12.
A	17 December, 2002 (17.12.02),	1-9, 11,
	Full text	13-36
	& WO 00/67072 A1	
X	JP 2000-338674 A (Fuji Photo Film Co., Ltd.),	1-3, 19, 20,
	08 December, 2000 (08.12.00),	27, 28
Y	Full text	21, 22, 26,
	& US 6479211 B1	29-36
A		4-18, 23-25
X	JP 2002-303980 A (Fuji Photo Film Co., Ltd.),	1-3, 19, 20,
	18 October, 2002 (18.10.02),	27, 28
Y	Full text	21, 22, 26,
	& US 2003/3044715 A1	29-36
A		4-18, 23-25
X	JP 2001-183836 A (Sumitomo Chemical Co., Ltd.),	1-3, 19, 20,
	06 July, 2001 (06.07.01),	27, 28
Y	Full text	21, 22, 26,
	& US 6495306 B1	29-36
A		4-18, 23-25
X	JP 2000-206694 A (Tokyo Ohka Kogyo Co., Ltd.),	1-3, 27, 28
Y	28 July, 2000 (28.07.00),	19-22, 26,
	Full text	29-36
A	& US 644397 B2	4-18, 23-25
Y	WO 99/49504 A1 (Nikon Corp.),	29-36
A	30 September, 1999 (30.09.99),	1-28
	Full text; all drawings	
	& AU 2747999 A	
Y	JP 11-176727 A (Nikon Corp.),	29-36
A	02 July, 1999 (02.07.99),	1-28
	Full text; all drawings	
	(Family: none)	

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2004/004022

C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
Y A	JP 62-65326 A (Hitachi, Ltd.), 24 March, 1987 (24.03.87), Full text; all drawings (Family: none)	29-36 1-28
Y A	JP 11-352697 A (Tokyo Ohka Kogyo Co., Ltd.), 24 December, 1999 (24.12.99), Full text & US 6136505 A	33-36 1-32
Y A	JP 7-253674 A (Shin-Etsu Chemical Co., Ltd.), 03 October, 1995 (03.10.95), Full text & US 5728508 A	33-36 1-32

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2004/004022

Box No. II Observations where certain claims were found unsearchable (Continuation of item 2 of first sheet)

This international search report has not been established in respect of certain claims under Article 17(2)(a) for the following reasons:

1. ☐ Claims Nos.:
because they relate to subject matter not required to be searched by this Authority, namely:

2. ☐ Claims Nos.:
because they relate to parts of the international application that do not comply with the prescribed requirements to such an extent that no meaningful international search can be carried out, specifically:

3. ☐ Claims Nos.:
because they are dependent claims and are not drafted in accordance with the second and third sentences of Rule 6.4(a).

Box No. III Observations where unity of invention is lacking (Continuation of item 3 of first sheet)

This International Searching Authority found multiple inventions in this international application, as follows:

See extra sheet.

1. ☒ As all required additional search fees were timely paid by the applicant, this international search report covers all searchable claims.
2. ☐ As all searchable claims could be searched without effort justifying an additional fee, this Authority did not invite payment of any additional fee.
3. ☐ As only some of the required additional search fees were timely paid by the applicant, this international search report covers only those claims for which fees were paid, specifically claims Nos.:

4. ☐ No required additional search fees were timely paid by the applicant. Consequently, this international search report is restricted to the invention first mentioned in the claims; it is covered by claims Nos.:

Remark on Protest

- ☐ The additional search fees were accompanied by the applicant's protest.
- ☒ No protest accompanied the payment of additional search fees.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2004/004022

Continuation of Box No.III of continuation of first sheet(2)

Claims 1-36 claim the following three inventions (invention groups):

- a. invention of claims 1, 3 and 29-36,
- b. invention of claims 2, 27 and 28, and
- c. invention of claims 4-26.

The matter common to the above inventions (a) to (c) is a resist composition for liquid immersion exposure process which is employed in the liquid immersion exposure process in which the resist film is exposed through a liquid to radiation.

However, search has revealed that the resist composition for liquid immersion exposure process which is employed in the liquid immersion exposure process in which the resist film is exposed through a liquid to radiation is not novel because it is disclosed in the following references:

WO 99/49504 A1 (Nikon Corp.) 30 September, 1999 (30.09.99),
JP 11-176727 A (Nikon Corp.) 02 July, 1999 (02.07.99) and
JP 62-65326 A (Hitachi, Ltd.) 24 March, 1987 (24.03.87).

Consequently, the resist composition for liquid immersion exposure process which is employed in the liquid immersion exposure process in which the resist film is exposed through a liquid to radiation falls within the category of prior art. Thus, this common matter is not special technical feature within the meaning of PCT Rule 13.2, second sentence.

Therefore, there is no matter common to the above inventions (a) to (c).

Since there exists no other common matter which can be considered as a special technical feature within the meaning of PCT Rule 13.2, second sentence, no technical relationship within the meaning of PCT Rule 13.1 between the different inventions can be seen.

In summing up, the above inventions (a) to (c) do not satisfy the requirement of unity of invention.

A. 発明の属する分野の分類 (国際特許分類 (IPC)) Int. Cl ⁷ G03F7/039, 7/038, 7/004			
B. 調査を行った分野 調査を行った最小限資料 (国際特許分類 (IPC)) Int. Cl ⁷ G03F7/004-7/18			
最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの 日本国実用新案公報 1922-1996年 日本国公開実用新案公報 1971-2004年 日本国実用新案登録公報 1996-2004年 日本国登録実用新案公報 1994-2004年			
国際調査で使用した電子データベース (データベースの名称、調査に使用した用語)			
C. 関連すると認められる文献			
引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求の範囲の番号	
X	JP 2002-234916 A (信越化学工業株式会社, 松下電 器産業株式会社, セントラル硝子株式会社)	1-9, 11, 13, 19-22, 26-28	
Y	2002. 08. 23, 全文	10, 12, 29-36	
A	& US 2002/161148 A1	14-18, 23-25	
X	JP 2002-145962 A (信越化学工業株式会社, 松下電 器産業株式会社, セントラル硝子株式会社)	1-9, 11, 19-22, 26-28	
Y	2002. 05. 22, 全文 (ファミリーなし)	10, 12, 29-36	
A		13-18, 23-25	
<input checked="" type="checkbox"/> C欄の続きにも文献が列挙されている。 <input type="checkbox"/> パテントファミリーに関する別紙を参照。			
* 引用文献のカテゴリー 「A」 特に関連のある文献ではなく、一般的技術水準を示すもの 「E」 国際出願日前の出願または特許であるが、国際出願日以後に公表されたもの 「L」 優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行日若しくは他の特別な理由を確立するために引用する文献 (理由を付す) 「O」 口頭による開示、使用、展示等に関する文献 「P」 国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願		の日の後に公表された文献 「T」 国際出願日又は優先日後に公表された文献であって出願と矛盾するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの 「X」 特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明の新規性又は進歩性がないと考えられるもの 「Y」 特に関連のある文献であって、当該文献と他の1以上の文献との、当業者にとって自明である組合せによって進歩性がないと考えられるもの 「&」 同一パテントファミリー文献	
国際調査を完了した日 26. 05. 2004		国際調査報告の発送日 22. 6. 2004	
国際調査機関の名称及びあて先 日本国特許庁 (ISA/JP) 郵便番号 100-8915 東京都千代田区霞が関三丁目4番3号		特許庁審査官 (権限のある職員) 伊藤 裕美	2H 3209
		電話番号 03-3581-1101 内線 3229	

C (続き) . 関連すると認められる文献		
引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求の範囲の番号
X Y A	JP 2002-338634 A (三星電子株式会社) 2002. 11. 27, 全文 & US 2002/177067 A1	1-8, 19-21, 27, 28 22, 26, 29-36 9-18, 23-25
X Y A	JP 2002-268226 A (信越化学工業株式会社, 松下電 器産業株式会社, セントラル硝子株式会社) 2002. 09. 18, 全文, 全図 (ファミリーなし)	1-4, 19-22, 26-28 29-36 5-18, 23-25
Y A	JP 2002-543469 A (イー・アイ・デュボン・ドウ・ ヌムール・アンド・カンパニー) 2002. 12. 17, 全文 & WO 00/67072 A1	10, 12 1-9, 11, 13-36
X Y A	JP 2000-338674 A (富士写真フイルム株式会社) 2000. 12. 08, 全文 & US 6479211 B1	1-3, 19, 20, 27, 28 21, 22, 26, 29-36 4-18, 23-25
X Y A	JP 2002-303980 A (富士写真フイルム株式会社) 2002. 10. 18, 全文 & US 2003/3044715 A1	1-3, 19, 20, 27, 28 21, 22, 26, 29-36 4-18, 23-25
X Y A	JP 2001-183836 A (住友化学工業株式会社) 2001. 07. 06, 全文 & US 6495306 B1	1-3, 19, 20, 27, 28 21, 22, 26, 29-36 4-18, 23-25
X Y A	JP 2000-206694 A (東京応化工業株式会社) 2000. 07. 28, 全文 & US 644397 B2	1-3, 27, 28 19-22, 26, 29-36 4-18, 23-25
Y A	WO 99/49504 A1 (株式会社ニコン) 1999. 09. 30, 全文, 全図 & AU 2747999 A	29-36 1-28
Y A	JP 11-176727 A (株式会社ニコン) 1999. 07. 02, 全文, 全図 (ファミリーなし)	29-36 1-28

C (続き) . 関連すると認められる文献		
引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求の範囲の番号
Y A	JP 62-65326 A (株式会社日立製作所) 1987. 03. 24, 全文, 全図 (ファミリーなし)	29-36 1-28
Y A	JP 11-352697 A (東京応化工業株式会社) 1999. 12. 24, 全文 & US 6136505 A	33-36 1-32
Y A	JP 7-253674 A (信越化学工業株式会社) 1995. 10. 03, 全文 & US 5728508 A	33-36 1-32

請求の範囲 1-36 には、次の 3 つの発明が記載されている。

- a. 請求の範囲 1, 3, 29-36 に係る発明
- b. 請求の範囲 2, 27, 28 に係る発明
- c. 請求の範囲 4-26 に係る発明

すなわち、上記発明群 a 乃至 c に共通の事項は、液体を介してレジスト膜を露光する液浸露光プロセスに用いる液浸露光プロセス用レジスト組成物である。

しかしながら、調査の結果、この液体を介してレジスト膜を露光する液浸露光プロセスに用いる液浸露光プロセス用レジスト組成物は、以下の文献

WO 99/49504 A1 (株式会社ニコン) 1999. 09. 30、

JP 11-176727 A (株式会社ニコン) 1999. 07. 02、

JP 62-65326 A (株式会社日立製作所) 1987. 03. 24、

に開示されているから、新規でないことが明らかとなった。

結果として、液体を介してレジスト膜を露光する液浸露光プロセスに用いる液浸露光プロセス用レジスト組成物は先行技術の域を出ないから、PCT規則 13. 2 の第 2 文の意味において、この共通事項は、特別な技術的特徴ではない。

したがって、上記発明群 a 乃至 c に共通の事項はない。

PCT規則 13. 2 の第 2 文の意味において特別な技術的特徴と考えられる他の共通の事項は存在しないので、それらの相違する発明の間に PCT規則 13. 1 の意味における技術的な関連を見出すことはできない。

よって、上記発明群 a 乃至 c は、発明の単一性の要件を満たしていない。

第II欄 請求の範囲の一部の調査ができないときの意見 (第1ページの2の続き)

法第8条第3項 (PCT17条(2)(a)) の規定により、この国際調査報告は次の理由により請求の範囲の一部について作成しなかった。

1. ☐ 請求の範囲 _____ は、この国際調査機関が調査をすることを要しない対象に係るものである。
つまり、
2. ☐ 請求の範囲 _____ は、有意義な国際調査をすることができる程度まで所定の要件を満たしていない国際出願の部分に係るものである。つまり、
3. ☐ 請求の範囲 _____ は、従属請求の範囲であってPCT規則6.4(a)の第2文及び第3文の規定に従って記載されていない。

第III欄 発明の単一性が欠如しているときの意見 (第1ページの3の続き)

次に述べるようにこの国際出願に二以上の発明があるとこの国際調査機関は認めた。

特別ページ参照。

1. ☒ 出願人が必要な追加調査手数料をすべて期間内に納付したので、この国際調査報告は、すべての調査可能な請求の範囲について作成した。
2. ☐ 追加調査手数料を要求するまでもなく、すべての調査可能な請求の範囲について調査することができたので、追加調査手数料の納付を求めなかった。
3. ☐ 出願人が必要な追加調査手数料を一部のみしか期間内に納付しなかったため、この国際調査報告は、手数料の納付のあった次の請求の範囲のみについて作成した。
4. ☐ 出願人が必要な追加調査手数料を期間内に納付しなかったため、この国際調査報告は、請求の範囲の最初に記載されている発明に係る次の請求の範囲について作成した。

追加調査手数料の異議の申立てに関する注意

- ☐ 追加調査手数料の納付と共に出願人から異議申立てがあった。
- ☒ 追加調査手数料の納付と共に出願人から異議申立てがなかった。